

**Bestimmung diagnostischer magnetischer  
Übergangstemperaturen von synthetischen  
Titanomagnetiten und Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen**

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Geologe Ralf Engelmann

aus Suhl

Heidelberg, Februar 2008



# **Bestimmung diagnostischer magnetischer Übergangstemperaturen von synthetischen Titanomagnetiten und Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen**

Gutachter:

Prof. Dr. Dominique Lattard

Hochschuldozentin Dr. Agnes Kontny

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2008



*Die Wurzeln der Bildung sind bitter, ihre Früchte aber sind süß.  
(Aristoteles, 384 bis 322 v. Chr.)*



---

**Inhaltsverzeichnis**

	Kurzfassung	VII
	Abstract	XI
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Fe-Ti-Oxide und deren Naturrelevanz	1
1.2	Magnetismus und magnetische Eigenschaften von Fe-Ti-Oxiden	2
1.2.1	Ursache und Erscheinungsformen des Magnetismus	2
1.2.2	Die magnetische Suszeptibilität	6
1.2.3	Magnetische Eigenschaften von Fe-Ti-Oxiden	7
1.3	Zielsetzung und Vorgehensweise der Arbeit	10
<b>2</b>	<b>Experimentelle und analytische Methoden</b>	<b>13</b>
2.1	Hochtemperaturexperimente	13
2.1.1	Allgemeine Einführung - Die chemischen Systeme	13
2.1.2	Ausgangsmaterialien	13
2.1.3	Aufbau und Funktion des vertikalen Gasmischofens	16
2.1.4	Kontrolle der Sauerstoffugazität	17
2.1.5	Durchführung der Synthesen	19
2.1.6	Abschreckmethoden	21
2.2	Charakterisierung und chemische Analysen der Syntheseprodukte	22
2.2.1	Optische Untersuchungen	22
2.2.2	Röntgenpulverdiffraktometer	23
2.2.3	Rasterelektronenmikroskop (REM)	23
2.2.4	Bildanalyse	24
2.2.5	Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)	25
2.3	Magnetische Messungen der Syntheseprodukte	27
2.3.1	Suszeptometer (Kappabrücke)	27
2.3.2	Variable Field Translation Balance (VFTB)	31
2.3.3	Magnetic Property Measurement System (MPMS)	32

<b>3</b>	<b>Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System</b>	<b>35</b>
3.1	Stand der Forschung	35
3.2	Beschreibung der Syntheseprodukte	41
3.2.1	Allgemeine Beschreibung	41
3.2.2	Chemische Zusammensetzung homogener Mineralphasen	41
3.2.3	Chemische Inhomogenitäten	45
3.3	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	47
3.3.1	Form der $\chi(T)$ -Kurven bei verschiedenen $X_{Usp}$	47
3.3.2	Bestimmung der Curie-Temperatur aus $\chi(T)$ -Messungen	50
3.3.3	Curie-Temperatur als eine Funktion von $X_{Usp}$ , Synthesetemperatur und Paragenese	54
3.3.4	Abschätzung der Unstöchiometrie einphasiger Magnetite anhand ihrer Verwey-Temperatur	59
3.3.5	Nichtreversible Kurvenverläufe bei $\chi(T)$ -Messungen	62
3.3.6	$\chi(T)$ -Kurven von chemisch inhomogenen Titanomagnetiten	81
3.4	Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung	85
3.4.1	Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung vom Volumenanteil der magnetischen Phase in der Probe	85
3.4.2	Bestimmung der Curie-Temperatur aus $M_s(T)$ -Kurven	87
3.4.3	Nichtreversible Kurvenverläufe bei $M_s(T)$ -Messungen	90
3.5	Hysteresemessungen bei verschiedenen Temperaturen	94
3.6	Vergleich der Curie-Temperatur, bestimmt aus $\chi(T)$ -Kurven und $M_s(T)$ -Kurven	100
3.7	Vergleich der Curie-Temperaturen von Titanomagnetiten, bestimmt in dieser Arbeit, mit den in der Literatur vorhandenen Daten	102
3.8	Zusammenfassung	104
<b>4</b>	<b>Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Titanomagnetiten</b>	<b>107</b>
4.1	Stand der Forschung	107

---

4.2	Beschreibung der Syntheseprodukte	111
4.2.1	Produkte aus subsolidus Experimenten	111
4.2.2	Produkte aus subliquidus Experimenten	116
4.3	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	124
4.3.1	Form der $\chi(T)$ -Kurven bei verschiedenen Ti-Gehalten der Titanomagnetite	124
4.3.2	Bestimmung der Curie-Temperatur aus den $\chi(T)$ -Kurven	125
4.3.3	Nichtreversible Kurvenverläufe bei $\chi(T)$ -Messungen	129
4.3.4	$\chi(T)$ -Kurven von Al- und/ oder Mg-führenden Titanomagnetiten mit chemisch inhomogener Elementverteilung	131
4.4	Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von synthetischen Titanomagnetiten	136
4.5	Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten	138
4.6	Modell zur Berechnung der Curie-Temperatur von Titanomagnetiten in Abhängigkeit vom Al- und Mg-Gehalt	140
4.7	Test des Modells an natürlichen Proben von Hawaii	143
4.8	Zusammenfassung und Ausblick	145
<b>5</b>	<b>Magnetische Untersuchungen an Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti±Al±Mg-O System</b>	<b>147</b>
5.1	Stand der Forschung	147
5.2	Beschreibung der Syntheseprodukte	157
5.3	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	162
5.3.1	Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	162
5.3.2	Temperaturabhängigkeit der „in phase“ Suszeptibilität für Ilmenit-Hämatit-Mischkristalle mit verschiedenem $X_{\text{Ilm}}$	163
5.3.3	Temperaturabhängigkeit der „out of phase“ Suszeptibilität für Ilmenit-Hämatit-Mischkristalle mit verschiedenem $X_{\text{Ilm}}$	165
5.3.4	Bestimmung der magnetischen Übergangstemperaturen	166

5.4	Curie-/ Néel-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti-O System als Funktion von $X_{\text{Ilm}}$ , Synthese-Temperatur und Paragenese	171
5.5	Spinglas-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti-O System als Funktion von $X_{\text{Ilm}}$ , Synthese-Temperatur und Paragenese	174
5.6	Blockungs-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti-O System als Funktion von $X_{\text{Ilm}}$ , Synthese-Temperatur und Paragenese	175
5.7	Temperaturabhängigkeit der remanenten Magnetisierung	176
5.7.1	Temperaturabhängige remanente Magnetisierung von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen mit verschiedenem $X_{\text{Ilm}}$	176
5.7.2	Bestimmung von magnetischen Übergangstemperaturen aus $M_r(T)$ -Kurven	177
5.8	Vergleich der magnetischen Übergangstemperaturen von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen, bestimmt in dieser Arbeit, mit Literaturdaten	179
5.9	Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen	181
5.10	Zusammenfassung und Ausblick	183
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>187</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>193</b>
	<b>Anhang</b>	<b>213</b>
<b>A1</b>	<b>Tabellen der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>215</b>
<b>A2</b>	<b>Ausgangsmaterialien</b>	<b>219</b>
A2.1	Fe-Ti-O-System	220
A2.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System/ Kristallisationsexperimente	221

---

<b>A3</b>	<b>Tabelle der Synthesebedingungen und analytische Ergebnisse</b>	<b>223</b>
A3.1	1100 °C Synthesen	224
A3.1.1	Fe-Ti-O System	224
A3.1.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	226
A3.2	1300 °C Synthesen	227
A3.2.1	Fe-Ti-O System	227
A3.2.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	233
A3.3	Kristallisationsexperimente	237
<b>A4</b>	<b><math>\chi(T)</math>-Messungen an der Kappabrücke</b>	<b>239</b>
A4.1	1100 °C Synthesen	240
A4.1.1	Fe-Ti-O System	240
A4.1.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	241
A4.2	1300 °C Synthesen	242
A4.2.1	Fe-Ti-O System	242
A4.2.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	246
A4.3	Kristallisationsexperimente	248
<b>A5</b>	<b><math>\chi(T)</math>-Messungen an der MPMS</b>	<b>249</b>
A5.1	1100 °C Synthesen	249
A5.2	1300 °C Synthesen	250
<b>A6</b>	<b><math>M_s(T)</math>-Messungen</b>	<b>251</b>
A6.1	1100 °C Synthesen	252
A6.2	1300 °C Synthesen	252
<b>A7</b>	<b>SIRM-Messungen</b>	<b>253</b>
A7.1	1100 °C Synthesen	253
A7.2	1300 °C Synthesen	254

<b>A8</b>	<b>Hysteresis-Messungen an der VFTB</b>	<b>255</b>
A8.1	1100 °C Synthesen	256
A8.2	1300 °C Synthesen	256
<b>A9</b>	<b>Hysteresis-Messungen an der MPMS</b>	<b>257</b>
A9.1	1100 °C Synthesen	257
A9.2	1300 °C Synthesen	258
<b>B1</b>	<b>Artikel</b>	<b>259</b>
<b>B2</b>	<b>Abstracts</b>	<b>261</b>
	Danksagung	263
	Erklärung	265

## Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation leistet einen Beitrag zum besseren Verständnis der magnetischen Eigenschaften von zwei Eisen-Titan-Oxidmineralen, Titanomagnetit und Ilmenit-Hämatit. Diese Fe-Ti-Oxidminerale treten zwar nur akzessorisch in natürlichen Gesteinen auf, sind aber die Hauptträger des Gesteinsmagnetismus.

In der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften, besonders die magnetischen Übergangstemperaturen (z.B. Curie-Temperatur, Néel-Temperatur, Spinglas-Temperatur, Blockungs-Temperatur), von synthetischen Titanomagnetiten und Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen in Abhängigkeit vom Chemismus untersucht. Als Grundlage dafür dienten temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der Sättigungsmagnetisierung, der remanenten Magnetisierung und Hysterese-messungen bei verschiedenen Temperaturen.

Im Gegensatz zu früheren Studien wurde hier großer Wert auf die chemisch-strukturelle Charakterisierung der Proben gelegt. Synthesen wurden sowohl im Modellsystem Fe-Ti-O wie auch im komplexeren Fe-Ti±Al±Mg-O System durchgeführt. Um die Konzentration der Kationfehlstellen zu kontrollieren, wurden Synthesen in einem breiten Temperatur- und Sauerstoffugazitätsbereich durchgeführt ( $1050\text{ °C} < T < 1300\text{ °C}$ ;  $-5 \leq \Delta\text{NNO} \leq 5$ ). Außerdem wurden nicht nur einphasige Proben, sondern auch Proben mit verschiedenen Fe-Ti-Oxid-Paragenesen synthetisiert. Bei dem Abschreckvorgang am Ende der Synthesen wurde auf die Beibehaltung des Redoxzustandes geachtet. Die Homogenität der Mineralphasen über die ganze Probe und innerhalb der einzelnen Kristalle wurde sorgfältig mit ortsauflösenden analytischen Methoden (Rasterelektronenmikroskop, Elektronenstrahlmikrosonde) überprüft.

Weil die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi(T)$ -Kurven) zunehmend zur Identifizierung und Charakterisierung von magnetischen Mineralphasen in Gesteinen genutzt wird, wurde in dieser Arbeit

besonderer Wert auf die Auswertung der  $\chi(T)$ -Kurven und die Bestimmung der Curie- bzw. Néel-Temperatur der Fe-Ti-Oxide gelegt. So konnte gezeigt werden, dass mit der von einigen Autoren angewandten „Grommé-Methode“ und „ $1/\chi$ -Methode“ die Curie- bzw. Néel-Temperatur von Fe-Ti-Oxiden überschätzt wird (Kap. 3), wogegen die „Peak-Methode“ zuverlässige Werte liefert. Interessanterweise sind für Titanomagnetite die so bestimmten Curie-Temperaturen um bis zu 40 K niedriger als die aus temperaturabhängigen Sättigungsmagnetisierungskurven bestimmten Curie-Temperaturen (Kap. 3).

Neu in dieser Arbeit ist, dass der Einfluss der Kationfehlstellenkonzentration der Titanomagnetite auf deren Curie-Temperatur über einen großen Zusammensetzungsbereich untersucht wurde. Wie schon bekannt, fällt die Curie-Temperatur von Titanomagnetiten (Fe-Ti-O System) mit zunehmendem Ti-Gehalt ab. Allerdings sind signifikante Unterschiede in den Curie-Temperaturen in Abhängigkeit der Synthesetemperatur und der Paragenese zu erkennen (Kap. 3). In Produkten von Synthesen bei 1300 °C zeigen Titanomagnetite, die mit Ilmenit<sub>ss</sub> koexistieren (Titanomagnetite mit großen Kationfehlstellenkonzentrationen), bis zu 37 K höhere Curie-Temperaturen als Titanomagnetite in Paragenese mit Wüstit (Titanomagnetite mit geringster Kationfehlstellenkonzentration) bei gleichem Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis. Die Curie-Temperaturen der Titanomagnetite, die mit Ilmenit<sub>ss</sub> koexistieren und bei 1100 °C synthetisiert wurden, liegen zwischen den Curie-Temperaturen der Titanomagnetit+Wüstit- und Titanomagnetit+Ilmenit<sub>ss</sub>-Paragenesen, die bei 1300 °C synthetisiert wurden. Es wurden letztendlich 4 verschiedene Regressionskurven für den Zusammenhang zwischen der Curie-Temperatur und dem Ti-Gehalt der Titanomagnetite aufgestellt (Kap. 3). Für die in basischen Vulkaniten vorkommenden Titanomagnetite, die nicht einer späteren deuterischen Oxidation ausgesetzt wurden, dürfte die Regressionskurve der bei 1100 °C synthetisierten Proben eine Obergrenze für die Curie-Temperaturen bzw. eine Untergrenze für die Ti-Gehalte liefern.

Da natürliche Titanomagnetite geringe Gehalte an Al und Mg aufweisen, die eine Erniedrigung der Curie-Temperatur bewirken, wurde auch der Einfluss dieser diamagnetischen Atome auf die Curie-Temperatur von Titanomagnetit untersucht.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit und unter Berücksichtigung von Literaturdaten konnte ein Modell vorgestellt werden, welches die Abschätzung des Ti-Gehaltes von Al- und/ oder Mg-führenden Titanomagnetiten zulässt (Kap. 4). Mit diesem Modell kann der Ti-Gehalt von natürlichen Titanomagnetiten auf  $\pm 0.03$  cpfu (Kation pro Formeleinheit) genau abgeschätzt werden.

Nahezu alle  $\chi(T)$ -Kurven zeigen eine Irreversibilität. Sie hängt von dem Ti-Gehalt und der Kationfehlstellenkonzentration der Titanomagnetite aber auch von der maximalen Aufheiztemperatur bei den  $\chi(T)$ -Messungen ab (Kap. 3). In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Irreversibilität nicht - wie von einigen Autoren beschrieben - zwangsläufig durch Oxidation während der  $\chi(T)$ -Messung verursacht ist, sondern eher im Zusammenhang mit einer Umordnung der Kationen auf den Gitterplätzen des Titanomagnetit während der Messung steht.

Das komplexe magnetische Verhalten von Ti-reichen Ilmeniten<sub>ss</sub> (Ti-Gehalt  $> 0.7$  cpfu) bei tiefen Temperaturen ( $T < 200$  K) war ebenfalls Bestandteil von Untersuchungen in dieser Arbeit (Kap. 5). Die Curie-Temperatur der Ilmenite<sub>ss</sub> im Zusammensetzungsbereich  $0.69 \text{ cpfu} < \text{Ti} < 0.95 \text{ cpfu}$  korreliert invers mit dem Ti-Gehalt. In diesem Zusammensetzungsintervall wurde ein bisher noch nicht beschriebener Zusammenhang zwischen Curie-Temperatur der Ilmenite<sub>ss</sub> und dem koexistierenden Fe-Ti-Oxid (Titanomagnetit oder Pseudobrookit<sub>ss</sub>), d.h. vermutlich eine Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Kationfehlstellenkonzentration in Ilmeniten<sub>ss</sub>, festgestellt. Dagegen konnte eine signifikante Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Synthesetemperatur, wie von einigen Autoren beschrieben, nicht festgestellt werden. Erstaunlicherweise zeigen Ilm<sub>ss</sub> mit Ti-Gehalten von  $0.95$  cpfu die niedrigsten Curie-Temperaturen ( $40$  K). Bei Ti-Gehalten oberhalb  $0.95$  cpfu ist die Néel-Temperatur der Ilm<sub>ss</sub> unabhängig von der Paragenese und Synthesetemperatur und steigt mit zunehmendem Ti-Gehalt der Ilm<sub>ss</sub> von  $40$  auf  $60$  K. Die Spinglas-Temperatur der Ilm<sub>ss</sub> ist im Zusammensetzungsbereich zwischen  $0.75 \text{ cpfu} < \text{Ti} < 0.92 \text{ cpfu}$  unabhängig von der Synthesetemperatur, dem Ti-Gehalt der Ilm<sub>ss</sub>, und der Paragenese und liegt bei  $30$  bis  $35$  K. Einzig eine Abhängigkeit von

der Messfrequenz konnte bei der Spinglas-Temperatur festgestellt werden (Kap. 5). Die Blockungs-Temperatur nimmt mit steigendem Ti-Gehalt für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.76 < X_{\text{Ilm}} < 0.86$  nahezu linear ab.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.86 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  besitzen Blockungs-Temperaturen zwischen 42 K und 52 K (Kap. 5).

In der vorliegenden Dissertation ist erstmals der Einfluss von Al und/ oder Mg auf die Curie-Temperatur von synthetischen Ilmeniten<sub>ss</sub> mit Ti-Gehalten von 0.73 cpfu bis 0.88 cpfu untersucht worden (Kap. 5). Zwar ist der Einbau von Mg und besonders von Al in die Struktur des Ilmenit<sub>ss</sub> begrenzt, erste Ergebnisse zeigen jedoch, dass Ilmenite<sub>ss</sub> mit einem Al-Gehalt von 0.04 cpfu, der für natürliche Ilmenite relevant ist, eine um bis zu 49 K niedrigere Curie-Temperatur aufweisen als Al-freie Ilmenite<sub>ss</sub> mit gleichem Ti-Gehalt. Diese Tatsache muss bei der Abschätzung der Zusammensetzungen von natürlichen Ilmeniten<sub>ss</sub> aus  $\chi(T)$ -Messungen berücksichtigt werden.

## Abstract

This thesis contributes to a better understanding of the magnetic behaviour of two iron-titanium-oxide minerals, i.e. titanomagnetite and ilmenite-hematite solid solution. Although the Fe-Ti oxide minerals are only accessories in rocks, they are the major carriers of rock magnetism.

We have determined characteristic magnetic parameters, such as the Curie, the Néel, the spinglass and the blocking temperature, in synthetic titanomagnetite and ilmenite-hematite solid solution as a function of their chemical compositions. The basis for this investigation were temperature-dependent measurements of the magnetic susceptibility, the saturation magnetization, the remanent magnetization, as well as hysteresis measurements at different temperatures.

In contrast to previous studies, one of the main aspects of the present work was a precise chemical-structural characterization of the synthetic samples. Syntheses were carried out in the Fe-Ti-O system and in the more complex Fe-Ti±Al±Mg-O system. In order to control the concentration of cation vacancies, the syntheses were performed under a broad range of temperatures and oxygen fugacity ( $1050\text{ °C} < T < 1300\text{ °C}$ ;  $-5 \leq \Delta\text{NNO} \leq 5$ ). Moreover, we took care to synthesize not only single phase samples, but also samples with different Fe-Ti oxide assemblages. At the end of the runs, the samples were drop-quenched into water. Chemical homogeneity of the Fe-Ti oxide minerals within individual crystals and over the sample were carefully checked using analytical high-resolution techniques (e.g. with the scanning electron microscope and the electron microprobe).

Because measurements of the magnetic susceptibility ( $\chi$ ) are increasingly used to identify and to characterize magnetic minerals in rocks, we have paid special attentions to the interpretation of  $\chi$ -T curves and the estimation of the Curie or Néel temperature from these curves. It could be shown that the Curie or Néel temperature of Fe-Ti oxide minerals is overestimated if the „Grommé method“ or „ $1/\chi$  method“ are used, whereas the „peak method“ provides reliable values (chapter 3). Interestingly,

the Curie temperatures of titanomagnetites estimated from  $\chi$ -T curves were up to 40 K higher than those retrieved from temperature-dependent saturation magnetization measurements (chapter 3).

The influence of the concentration of cation vacancies in titanomagnetite on the Curie temperature was investigated over a broad range of chemical compositions. Although, the Curie temperature of titanomagnetite (Fe-Ti-O system) decreases with increasing Ti-content, there are distinct differences depending on synthesis temperature and paragenesis (chapter 3). Titanomagnetites in equilibrium with ilmenite<sub>ss</sub> synthesized at 1300 °C (i.e., those with the maximum vacancy concentrations) have up to 37 K higher Curie temperatures than titanomagnetites of the same composition coexisting with wüstite (i.e., with minimum vacancy concentrations). Titanomagnetites in equilibrium with ilmenite<sub>ss</sub> synthesized at 1100 °C display intermediate Curie temperatures. We distinguished 4 regression curves for the correlation between Curie temperature and Ti-content of titanomagnetite (chapter 3). The regression curve of 1100 °C samples might represent an upper limit for the Curie temperature or a lower limit for the Ti-content of titanomagnetites occurring in basaltic parageneses, assuming they were rapidly cooled and not oxidized by deuteric or hydrothermal fluids.

Because natural titanomagnetites are substituted with a few weight percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO, the present study aims at assessing the influence of Al and Mg on the Curie temperature. As expected, Al- and Mg-bearing titanomagnetites have lower Curie temperatures than their equivalents in the Fe-Ti-O system. A model for estimating the Ti-content of Al- and/ or Mg-bearing titanomagnetites could be established in this study based upon our results and with literature data (chapter 4). Using this model the Ti-content of natural titanomagnetites could be estimated within  $\pm 0.03$  cpf (cation per formula unit).

Almost all  $\chi$ -T curves show a distinct irreversibility. The irreversibility depends on the Ti-content of titanomagnetite, the cation vacancy concentration of titanomagnetite, and the maximum heating temperature of the  $\chi$ -T measurement (chapter 3). As shown in this study, the irreversibility is not necessarily related to

oxidation during  $\chi$ -T measurements, as suggested by some authors. Most probably, the irreversibility reflects changes in the distribution of cations in titanomagnetite during  $\chi$ -T measurements.

This study also brings new results on the complex magnetic behaviour of Ti-rich ilmenite<sub>ss</sub> (Ti > 0.7 cpfu) at low temperatures (T < 200 K) (chapter 5). The Curie temperature of ilmenite<sub>ss</sub> is inversely correlated with its Ti-content in the composition range 0.69 cpfu < Ti < 0.95 cpfu. We have observed that, the Curie temperature of ilmenite<sub>ss</sub> in the composition range 0.69 cpfu < Ti < 0.95 cpfu depends on the coexisting Fe-Ti oxide mineral (titanomagnetite or pseudobrookite<sub>ss</sub>). This suggests that the cation vacancy concentration influences the Curie temperature. In contrast to previous studies we did not observe any significant dependence on the synthesis temperature on the Curie temperature. Ilmenite<sub>ss</sub> with a Ti-content of 0.95 cpfu surprisingly shows the lowest Curie temperature (40 K). For ilmenite<sub>ss</sub> with Ti > 0.95 cpfu, the Néel temperature is independent of paragenesis and synthesis temperature but increases from 40 K to 60 K with increasing Ti-content. The spinglass temperature of ilmenite<sub>ss</sub> lies between 30 to 35 K in the composition range of 0.75 cpfu < Ti < 0.92 cpfu and is independent of the synthesis temperature, the Ti-content and paragenesis. However, the spinglass temperature is frequency dependent (Chapter 5). The blocking temperature of ilmenite<sub>ss</sub> decreases with increasing Ti-content in the compositional range 0.76 cpfu < Ti < 0.86 cpfu. Ilmenite<sub>ss</sub> with Ti-content between 0.86 cpfu and 0.92 cpfu have blocking temperatures between 42 K and 52 K (chapter 5).

In the present study, the influence of Al and/ or Mg on the Curie temperature of synthetic ilmenite<sub>ss</sub> with a Ti-content of 0.73 cpfu to 0.93 cpfu was investigated for the first time (chapter 5). The substitution of Mg and, especially, of Al is only marginal in the ilmenite<sub>ss</sub> structure, but first results in this study show a strong decrease of 49 K in Curie temperature for ilmenite<sub>ss</sub> with small Al-contents (only 0.04 cpfu but relevant to natural ilmenite<sub>ss</sub>) in comparison to ilmenite<sub>ss</sub> in the Fe-Ti-O system with the same Ti-content. This fact has to be considered for estimating the chemical composition of

natural ilmenite<sub>ss</sub> from  $\chi$ -T measurements.

## 1 Einleitung

### 1.1 Fe-Ti-Oxide und deren Naturrelevanz

Eisen-Titan-Oxide sind weit verbreitete gesteinsbildende Minerale, die üblicherweise als akzessorische Bestandteile auftreten. Ihr Vorkommen ist nicht nur auf die Gesteine der Erdkruste beschränkt, sie sind auch in Erdmantelgesteinen, Gesteinen vom Mond und Mars sowie in Meteoriten nachgewiesen worden. Die Fe-Ti-Oxide wurden seit Anfang des 20. Jahrhunderts in vielen Arbeiten im Hinblick auf ihre magnetischen, kristallographischen, chemischen und petrologischen Eigenschaften untersucht (z.B. Verwey, 1939; Néel, 1948; Chevallier et al., 1955; Ramdohr, 1955; Akimoto, 1962; Taylor, 1964; Buddington & Lindsley, 1964; O'Reilly, 1984; Wechsler et al., 1984; Dunlop & Özdemir, 1997). Trotzdem sind immer noch einige Aspekte nicht vollständig verstanden, die mit unserem zunehmenden Wissen erforscht werden können.

Fe-Ti-Oxide, insbesondere Titanomagnetite und Ilmenit<sub>ss</sub>, sind die Hauptträger des Gesteinsmagnetismus und daher für die Paläo- und Gesteinsmagnetik von besonderem Interesse. Anhand ihrer magnetischen Eigenschaften können sie zur Lösung verschiedener geowissenschaftlicher Fragestellungen beitragen: (1) Erkundung und Kartierung regionaler geologischer und tektonischer Strukturen auf Erde, Mond und Mars, (2) Geschichte des Erdmagnetfeldes, seine Umpolung und die Wanderung der magnetischen Pole, (3) Bewegung der Kontinentalplatten in Raum und Zeit, (4) Exploration von Lagerstätten, (5) geologische Interpretation von Bohrlochmessungen, (6) Ermittlung der Transportrichtung von Lockergesteinen, (7) Datierung und Korrelation von Magmatiten und fossilfreien Sedimenten, (8) archäologische Erkundung von Gegenständen aus gebranntem Ton oder Lehm.

Auch in anderen Bereichen der Wissenschaft und Technik spielen die magnetischen Eigenschaften von Fe-Ti-Oxiden eine wichtige Rolle, z.B. in der Biomagnetik (Untersuchungen an Bakterien mit Magnetosom) oder in der Informationstechnologie (Entwicklung neuer magnetischer Speichermedien).

In der Petrologie ist es von Interesse, die Verteilung von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  zwischen koexistierenden Fe-Ti-Oxiden in Gesteinen (z.B. zwischen Titanomagnetit und Ilmenit<sub>ss</sub>) zu kennen. Da diese Verteilung abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffugazität ist, können koexistierende Fe-Ti-Oxide als Thermooxibarometer genutzt werden (z.B. Buddington & Lindsley, 1964; Anderson & Lindsley, 1988; Ghiorso & Sack, 1991; Lattard et al., 2005; Sauerzapf, 2006).

## 1.2 Magnetismus und magnetische Eigenschaften von Fe-Ti-Oxiden

### 1.2.1 Ursache und Erscheinungsformen des Magnetismus

Magnetische Eigenschaften von Materialien können ebenso wie strukturelle, optische und elektrische Eigenschaften zur Klassifizierung fester Stoffe herangezogen werden. Das magnetische Verhalten eines Festkörpers ist nicht nur von den magnetischen Momenten der in ihm enthaltenen Atome/ Ionen, sondern auch von der Struktur seines Kristallgitters und der Größe seiner Elementarzelle abhängig. Das magnetische Moment eines Atoms/ Ions wird durch drei verschiedene Prozesse verursacht: (1) langsamer Spin der Protonen im Kern, (2) Bewegung der Elektronen um den Kern und (3) Spin der Elektronen, wobei letzterer den größten Anteil des magnetischen Moments hervorruft. Das magnetische Moment eines Atoms/ Ions ist gequantelt, die kleinste Einheit ist das Bohr'sche Magneton ( $\mu_B = 0.92732 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$ ).

Atome/ Ionen, deren äußere Orbitale mit Elektronen vollständig besetzt sind und deren Spinmomente der gepaarten Elektronen sich gegenseitig aufheben, werden als diamagnetisch bezeichnet. Materialien, die nur aus solchen Atomen/ Ionen aufgebaut sind, werden Diamagnetika genannt. Wird ein diamagnetisches Material in ein homogenes Magnetfeld gebracht, so wird es, aufgrund der dem äußeren Magnetfeld entgegengerichteten Magnetisierung, vom homogenen magnetischen Feld abgestoßen.

Die äußeren Orbitale von paramagnetischen Atomen/ Ionen sind im Gegensatz zu denen von diamagnetischen Atomen/ Ionen nicht vollständig besetzt. Wegen der Spinmomente der ungepaarten Elektronen, weisen die Atome/ Ionen ein

magnetisches Moment auf. Die wichtigsten chemischen Elemente, deren Atome/ Ionen ein magnetisches Moment besitzen, sind die Metalle der ersten Übergangsserie, deren 3d-Orbitale nicht vollständig besetzt sind (z.B. V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Tab. 1.1).

Tabelle 1.1: Häufigkeit von Elementen in der Erdkruste (Klein & Hurlbut, 1993), Ionen der Elemente und deren Elektronenkonfiguration und die sich daraus ergebenden Spinmomente (Ashcroft & Mermin, 1976).

element	average wt % of the earth crust	ion	electron configuration	spin magnetic moment ( $\mu_B$ )
O	46.6	O <sup>2+</sup>	[Ne]	0
Si	27.7	Si <sup>4+</sup>	[Ne]	0
Al	8.1	Al <sup>3+</sup>	[Ne]	0
Fe	5.0	Fe <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup>	4
		Fe <sup>3+</sup>	[Ar]3d <sup>5</sup>	5
Ca	3.6	Ca <sup>2+</sup>	[Ar]	0
Na	2.8	Na <sup>+</sup>	[Ne]	0
K	2.6	K <sup>+</sup>	[Ar]	0
Mg	2.1	Mg <sup>2+</sup>	[Ne]	0
Ti	0.4	Ti <sup>4+</sup>	[Ar]	0
		Mn <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>5</sup>	5
Mn	0.1	Mn <sup>3+</sup>	[Ar]3d <sup>4</sup>	4
		Mn <sup>4+</sup>	[Ar]3d <sup>3</sup>	3
		V <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>3</sup>	3
V	135 ppm	V <sup>3+</sup>	[Ar]3d <sup>2</sup>	2
		V <sup>4+</sup>	[Ar]3d <sup>1</sup>	1
Cr	100 ppm	Cr <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>4</sup>	4
		Cr <sup>3+</sup>	[Ar]3d <sup>3</sup>	3
Ni	75 ppm	Ni <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup>	2

Sind die magnetischen Momente der Atome/ Ionen eines Materials regellos orientiert, wird es als Paramagnetika bezeichnet. Das Material besitzt keine makroskopisch messbare Magnetisierung. Beim Anlegen eines äußeren Feldes sind die magnetischen Momente der Atome/ Ionen bestrebt, sich nach der Feldrichtung des äußeren Feldes auszurichten. Daraus resultiert eine makroskopisch messbare Magnetisierung des Materials. Nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes wird die Ausrichtung der magnetischen Momente durch thermische Bewegung der Atome/ Ionen wieder zerstört.

Paramagnetische Atome/ Ionen können in Festkörpern, abhängig von der Kristallstruktur des Festkörpers, miteinander interagieren. Dabei unterscheidet man eine magnetische Interaktion von benachbarten Atomen/ Ionen über eine kurze

Distanz (next neighbour interaction) und eine magnetische Interaktion von Atomen/ Ionen über eine größere Distanz (next nearest neighbour interaction). Die magnetische Interaktion der paramagnetischen Atome/ Ionen bewirkt eine parallele (bei ferromagnetischen Materialien) oder antiparallele (bei antiferromagnetischen oder ferrimagnetischen Materialien) Ausrichtung der magnetischen Momente der Atome in lokalen Bereichen, den Weiß'schen Bezirken oder Domänen. Antiferromagnetische und ferrimagnetische Materialien unterscheiden sich insofern, dass sich die magnetischen Momente der interagierenden Atome/ Ionen entweder gegenseitig vollständig (antiferromagnetisch) oder nicht vollständig (ferrimagnetisch) kompensieren (Abb. 1.1).

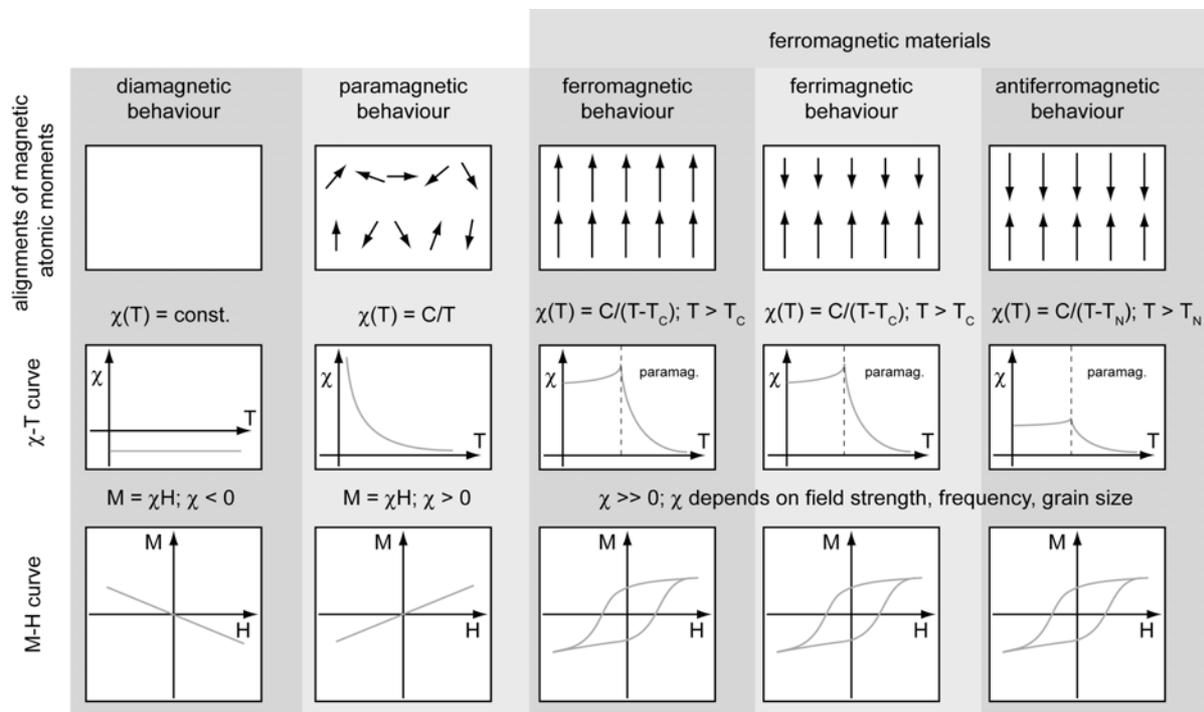


Abbildung 1.1: Magnetische Ordnung der Spinmomente von Atomen/ Ionen in jeweils einer Weiß'schen Domäne von dia-, para- und ferromagnetischen Materialien (1. Zeile), Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (2. Zeile), Abhängigkeit der Magnetisierung eines Materials von der magnetischen Feldstärke (3. Zeile), verändert nach Butler (1992) und Tauxe (2002).

Materialien, die eine interne magnetische Ordnung aufweisen, werden übergeordnet als Ferromagnetika bezeichnet. Ohne Einwirkung eines äußeren Feldes heben sich die magnetischen Momente aller Weiß'schen Bezirke gegenseitig auf. Eine makroskopisch messbare spontane Magnetisierung des Materials ist nicht feststellbar.

Wirkt ein kleines magnetisches Feld auf ein ferromagnetisches Material ein, so vergrößern sich die Weiß'schen Bezirke, deren magnetische Momente annähernd in Richtung des äußeren Feldes ausgerichtet sind. Dies geschieht durch Domänenwandverschiebungen. In idealen Kristallen sind Domänenwandverschiebungen reversible Prozesse. An Kristallgitterfehlern oder Fremdeinschlüssen im Kristall können Domänenwände allerdings fixiert werden, so dass es nach Abschalten des magnetischen Feldes zur Ausbildung eines neuen Domänenzustandes des ferromagnetischen Materials kommen kann.

Bei genügend starken Magnetfeldern kommt es neben den Domänenwandverschiebungen in einem ferromagnetischen Material auch zur Drehung der magnetischen Momente der Weiß'schen Bezirke in Richtung des angelegten Feldes. Dieser Prozess ist teilweise irreversibel. Nach Abschalten des Feldes besitzt das Material eine andere Domänenstruktur als im Ausgangszustand. Es weist nun auch ohne die Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes eine spontane Magnetisierung, die so genannte remanente Magnetisierung, auf. Die remanente Magnetisierung kann bei der Messung einer Hysteresekurve bestimmt werden. Bei der Messung der magnetischen Hysterese wird die Magnetisierung einer Probe in Abhängigkeit des magnetischen Feldes bestimmt (Abb. 1.1). Dies erfolgt bei einer bestimmten Temperatur. Aufgrund der Form der Hysteresekurve und der charakteristischen Größen ( $M_s$ : Sättigungsmagnetisierung,  $M_r$ : remanente Magnetisierung,  $H_C$ : Koerzitivkraft,  $H_{Cr}$ : koerzitive Remanenz) können Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften eines ferromagnetischen Materials gezogen werden.

Beim Überschreiten einer materialspezifischen Temperatur wird die magnetische Ordnung von Ferromagnetika zerstört. Die magnetischen Momente der Atome/ Ionen sind dann regellos orientiert und das Material zeigt paramagnetisches Verhalten. Bei ferromagnetischen und ferrimagnetischen Materialien wird diese Temperatur als Curie-Temperatur ( $T_C$ ) bezeichnet, bei antiferromagnetischen Materialien als Néel-Temperatur ( $T_N$ ). Diese Temperaturen sind intrinsische Eigenschaften von Materialien und hängen von deren Chemismus und Kristallstruktur ab.

### 1.2.2 Die magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität ist eine physikalische Größe, die die Magnetisierbarkeit eines Materials in einem externen magnetischen Feld angibt. Generell gilt, für niedrige Magnetfelder:  $M = \kappa H$ , wobei  $M$  die Magnetisierung,  $H$  die magnetische Feldstärke und  $\kappa$  die Volumenssuszeptibilität ist. Man unterscheidet die Volumenssuszeptibilität  $\kappa$ , eine dimensionslose Materialkonstante, und die spezifische oder Massenssuszeptibilität  $\chi$  ( $\chi = \frac{\kappa}{\rho}$ ;  $\rho$ : Dichte des Materials), deren Einheit  $\text{m}^3\text{kg}^{-1}$  ist.

Die Suszeptibilität diamagnetischer Materialien ist temperaturunabhängig und weist negative Werte auf (Tab. 1.2, Abb. 1.1). Bei Materialien mit paramagnetischem Verhalten ist die Suszeptibilität positiv (Tab. 1.2), mit einer Temperaturabhängigkeit, die durch das Curie-Gesetz beschrieben wird (Abb. 1.1):  $\chi = \frac{C}{T}$ , wobei  $C$  die Curie-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur ist. Die Suszeptibilitätswerte von ferromagnetischen Materialien sind positiv und deutlich größer als die paramagnetischer Materialien. Auch bei ferromagnetischen Materialien ist die Suszeptibilität temperaturabhängig, für  $T > T_C$  gilt das Curie-Weiss Gesetz (Abb. 1.1):  $\chi_{(T>T_C)} = \frac{C}{T - T_C}$ , wobei  $C$  die Curie-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $T_C$  die Curie-Temperatur des ferromagnetischen Materials ist. Für  $T < T_C$  ist die magnetische Suszeptibilität von ferromagnetischen Materialien nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der magnetischen Feldstärke des externen Feldes, der Messfrequenz und der Korngröße der magnetischen Materialien abhängig (Tab. 1.2).

Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi(T)$ -Messungen) werden in den Geowissenschaften zunehmend zur Identifizierung und Charakterisierung von magnetischen Mineralphasen in Gesteinen genutzt. Wesentliche Vorteile dieser Messungen sind: (1) die unproblematische Präparation des Probenstückes, (2) die geringe Probenmenge (einige mg) die gemessen werden

kann, (3) die schnelle und nichtdestruktive Messung und (4) die Sensitivität der Messungen.

### 1.2.3 Magnetische Eigenschaften von Fe-Ti-Oxiden

Die Mehrzahl der gesteinsbildenden Mineralen sind bei Raumtemperatur dia- oder paramagnetisch (Tab. 1.2). Die für die Paläo- und Gesteinsmagnetik interessanten Mineralphasen sind jedoch jene, die bei Raumtemperatur eine ferro-, ferri- oder antiferromagnetische Ordnung aufweisen und somit eine remanente Magnetisierung tragen können. Die wichtigsten Träger des Gesteinsmagnetismus in natürlichen Gesteinen sind die Fe-Ti-Oxide, insbesondere die Mischkristallreihe der Titanomagnetite (Tmt) und die Mischkristallreihe Ilmenit-Hämatit (Ilm<sub>SS</sub>). Die magnetischen Eigenschaften von Tmt und Ilm<sub>SS</sub> werden im Folgenden kurz beschrieben, für eine detaillierte Beschreibung wird an dieser Stelle auf die Kapitel 3 und 5 hingewiesen.

Tabelle 1.2: Endglieder von ausgewählten gesteinsbildenden Mineralen und deren magnetisches Verhalten bei Raumtemperatur und 1 Atm (Bleil & Petersen, 1982).

mineral	endmember formula	magnetic behaviour at room T	$\kappa$ at room T ( $10^{-3}$ SI)
Quartz	SiO <sub>2</sub>	diamagnetic	-0.012
Anorthite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	diamagnetic	-0.014
Forsterite	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	diamagnetic	-0.013
Fayalite	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	paramagnetic	4.9
Hedenbergite	CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	paramagnetic	2.7
Hematite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	antiferromagnetic	0.5 - 400*
Ilmenite	FeTiO <sub>3</sub>	paramagnetic; at low T antiferromagnetic	2.2 - 3800*
Ulvöspinel	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	paramagnetic; at low T antiferromagnetic	4.8
Chromite	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ferrimagnetic	3 - 120*
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ferrimagnetic	1000 - 5700*
Titanomagnetite (x = 0.6)	Fe <sub>3-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	ferrimagnetic	130 - 620*

\* Suszeptibilität dieser Minerale ist stark von der Feldstärke, der Korngröße und der Messfrequenz abhängig

**Titanomagnetit-Mischkristallreihe:** Die stöchiometrischen Endglieder der Titanomagnetit-Mischkristallreihe sind Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Ulvöspinell ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ). Die Minerale der Mischkristallreihe besitzen bei Raumtemperatur eine inverse Spinellstruktur (Waychunas, 1991) mit einem vierfach koordinierten Kation (Tetraederplatz) und zwei sechsfach koordinierten Kationen (Oktaederplätze) je vier Sauerstoffatome.

Bei Magnetit sind die Oktaederplätze mit  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die Tetraederplätze mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt (inverse Spinellstruktur, z.B. Wechsler et al., 1984). Durch magnetische Interaktion sind die magnetischen Momente der Kationen auf den Oktaederplätzen parallel zueinander ausgerichtet. Die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den Tetraederplätzen sind antiparallel zu denen der Kationen auf den Oktaederplätzen ausgerichtet (Abb. 1.2). Da sich die magnetischen Momente der Kationen auf den Oktaederplätzen nicht vollständig mit den magnetischen Momenten der Kationen auf den Tetraederplätzen kompensieren, ist Magnetit bei  $T < 858 \text{ K}$  ( $T_C = 858 \text{ K}$ ; Hunt et al. 1995) ferrimagnetisch. Von natürlich vorkommenden Mineralen weist Magnetit die stärkste magnetische Suszeptibilität auf (Tab. 1.2).

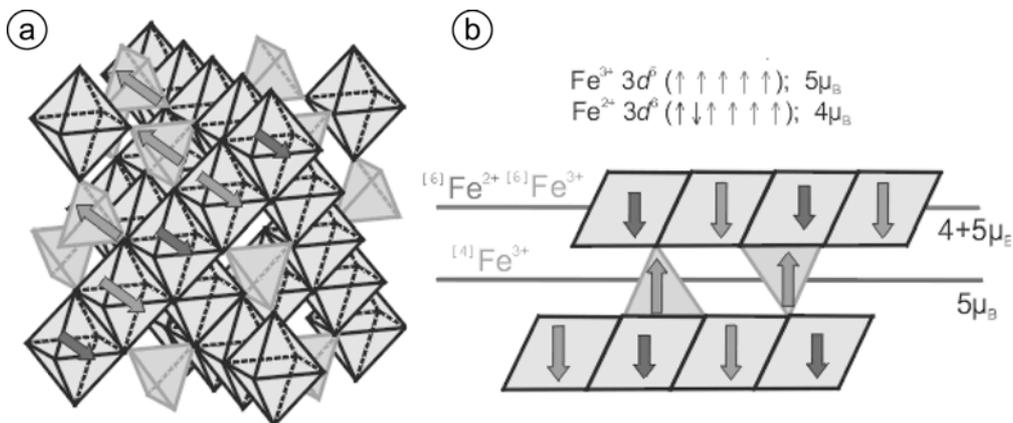


Abbildung 1.2: Ordnung der magnetischen Momente in Magnetit, die magnetischen Momente der tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen liegen antiparallel zu den magnetischen Momenten der oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, (a) Blick auf die Fläche (100), (b) antiparallele Anordnung der magnetischen Momente von aufeinanderfolgenden (111)-Ebenen.

Bei Ulvöspinell sind die Oktaederplätze durch die Kationen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  besetzt, die Tetraederplätze durch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen (Wechsler et al., 1984).  $\text{Ti}^{4+}$  besitzt kein magnetisches Moment (Tab. 1.1). Die magnetische Struktur des Ulvöspinells ist

bei niedrigen Temperaturen ( $T < 115 \text{ K} = T_N$ ; Readman, 1978) antiferromagnetisch, da die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen antiparallel zu den magnetischen Momenten der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf den Tetraederplätzen ausgerichtet sind und sich vollständig kompensieren. Bei Raumtemperatur zeigt Ulvöspinell paramagnetisches Verhalten.

Die Mischkristallreihe der Titanomagnetite ist durch die Substitution  $2\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  gekennzeichnet. Eine allgemeine Formel eines stöchiometrischen Tmt ist  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ . Der Ti-Einbau hat mehrere Effekte: (1) Zunahme der Gitterkonstante (z.B. Akimoto et al. 1957; Uyeda, 1958; Ozima & Larson, 1970; Bleil, 1973; Keefer & Shive, 1981; Soffel et al., 1982), (2) Abnahme der  $T_C$  von 858 K für Magnetit (Hunt et al., 1995) auf  $T_N = 115 \text{ K}$  für Ulvöspinell (Readman, 1978), (3) Abnahme der Sättigungsmagnetisierung bei 0 K (z.B. Akimoto, 1962; O'Reilly & Banerjee, 1965; Stephenson, 1969; Bleil, 1971).

**Ilmenit-Hämatit-Mischkristallreihe:** Die stöchiometrischen Endglieder dieser Mischkristallreihe sind Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ).  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  besitzen eine trigonale Kristallstruktur. Zwischen zwei hexagonal dicht gepackten Sauerstoff-Lagen sind die Kationen oktaedrisch koordiniert und bilden senkrecht zur c-Achse Schichten.

Bei Hämatit sind die Oktaederplätze mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt. Die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen benachbarter Kationlagen sind bei Raumtemperatur durch magnetische Interaktionen nicht exakt antiparallel zueinander ausgerichtet, sondern weisen einen geringen Winkel zueinander auf (Dzyaloshinsky, 1957; 1958). Hämatit zeigt bei Raumtemperatur einen gekanteten (engl. canted) Antiferromagnetismus.

In Ilmenit sind zwischen den Sauerstoff-Lagen alternierend  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Lagen vorhanden. Bei tiefen Temperaturen sind die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen benachbarter  $\text{Fe}^{2+}$ -Lagen antiferromagnetisch miteinander gekoppelt (Shirane et al., 1959). Bei Raumtemperatur ist Ilmenit paramagnetisch.

Die Mischkristallreihe der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist durch die Substitution  $2\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  gekennzeichnet. Eine allgemeine Formel eines stöchiometrischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .

Die magnetischen und strukturellen Eigenschaften von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Zusammensetzungen von  $0 < x < 1.0$  sind sehr komplex und werden gesondert in Kapitel 5 beschrieben und diskutiert.

### 1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise der Arbeit

Um paläo- und gesteinsmagnetische Messungen verstehen und interpretieren zu können, ist es wichtig, die magnetischen Minerale und ihre Umwandlungsprodukte in natürlichen Gesteinen zu identifizieren und zu charakterisieren. Hierzu ist ein genaues Wissen über das magnetische Verhalten und dessen Abhängigkeit von möglichen Parametern (z.B. chemische Zusammensetzung, Temperatur, Kristallstruktur, Interaktion mit anderen magnetischen Mineralphasen, Mikrostruktur) dieser Mineralphasen notwendig.

Auf dem Gebiet der Geowissenschaften wurden umfangreiche magnetische Untersuchungen vorwiegend an natürlichen Fe-Ti-Oxiden durchgeführt. Natürliche Fe-Ti-Oxide besitzen jedoch eine komplexe chemische Zusammensetzung (neben Fe und Ti können geringe Gehalte von Al, Mg, Mn, Cr und V in der Struktur vorhanden sein), zeigen oft eine chemische Zonierung in den Mineralkörnern und sind teilweise feinkörnig mit anderen Mineralkörnern verwachsen. Dies sind alles Faktoren, die das magnetische Verhalten der Mineralphasen beeinflussen können, bei der Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der Fe-Ti-Oxide aber in den bisher publizierten Arbeiten nicht oder nur unzureichend berücksichtigt wurden.

In materialwissenschaftlichen Arbeiten wurden daher magnetische Untersuchungen an synthetischen, überwiegend einphasigen Fe-Ti-Oxiden des Fe-Ti-O Systems durchgeführt. Die Synthese von einphasigen Fe-Ti-Oxiden setzt allerdings eine wohl definierte Versuchsdurchführung voraus, um z.B. chemische Inhomogenitäten in den Mineralphasen zu vermeiden. Einem Großteil der Bearbeiter war dieses Problem vermutlich nicht bekannt, sodass einige der publizierten Daten kritisch bewertet werden müssen. Des Weiteren wurden mögliche Einflussfaktoren (z.B. Kationfehlstellenkonzentration, Struktur) bei der Beschreibung der magnetischen Eigenschaften oft nicht beachtet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es die magnetischen Eigenschaften, insbesondere die diagnostischen magnetischen Übergangstemperaturen (z.B. Curie-Temperatur, Néel-Temperatur, Spinglas-Temperatur, Blockungs-Temperatur), von chemisch gut charakterisierten, synthetischen T<sub>mt</sub> und I<sub>lm<sub>ss</sub></sub> in Abhängigkeit vom Chemismus zu untersuchen. Basierend auf den in der Arbeitsgruppe gesammelten Erfahrungen bei der Synthese von Fe-Ti-Oxiden im Fe-Ti-O und Fe-Ti±Al±Mg-O System konnten im Rahmen dieser Arbeit chemisch homogene Fe-Ti-Oxide mit unterschiedlichen Kationfehlstellenkonzentrationen hergestellt werden.

Es wurden Fe-Ti-Oxide im Fe-Ti-O System, Fe-Ti±Al±Mg-O System und Fe-Ti-Al-Mg-Si-Ca-K-Na System bei Temperaturen zwischen 1050 °C und 1300 °C sowie unter Atmosphärendruck synthetisiert. Die chemische und strukturelle Untersuchung der Syntheseprodukte erfolgte mit der Elektronenstrahlmikrosonde, dem Rasterelektronenmikroskop und der Röntgenpulverdiffraktometrie. An den Syntheseprodukten wurden Messungen zur Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, der Sättigungsmagnetisierung, der remanenten Magnetisierung und Hysteresemessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Anhand dieser Messungen wurden magnetische Übergangstemperaturen (Curie-Temperatur, Néel-Temperatur, Spinglas-Temperatur, Blockungs-Temperatur) von T<sub>mt</sub> und I<sub>lm<sub>ss</sub></sub> bestimmt.



## 2. Experimentelle und analytische Methoden

### 2.1 Hochtemperaturrexperimente

#### 2.1.1 Allgemeine Einführung - Die chemischen Systeme

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente bei 1 bar Druck unter subsolidus und subliquidus Bedingungen und kontrollierter Sauerstoff fugazität ( $\log f_{\text{O}_2}$ ) durchgeführt, um Fe-Ti-Oxidphasen, bevorzugt Tmt und  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , zu synthetisieren. Die Experimente unter subsolidus Bedingungen erfolgten im Fe-Ti-O bzw. Fe-Ti±Al±Mg-O System, wobei gepresste Tabletten von Oxid-Metall-Mischungen verwendet wurden. Experimente unter subliquidus Bedingungen, im Folgenden auch Kristallisationsexperimente genannt, wurden mit der „wire-loop“ Technik unter Verwendung eines Glases als Ausgangsmaterial durchgeführt. Beide Arten der Experimente werden nachfolgend kurz beschrieben.

#### 2.1.2 Ausgangsmaterialien

**Subsolidus Experimente:** Für die Herstellung der Ausgangsmischungen wurde getrocknetes  $\text{TiO}_2$  (99.9%, Aldrich Chemical Comp. Inc.), getrocknetes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.9% Alpha Products) und/ oder getrocknetes und unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei 500 °C reduziertes metallisches Eisen (99+%, Heraeus) verwendet. Die Anteile der Komponenten wurden in binären ( $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ) oder ternären ( $\text{Fe}^\circ+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ) Mischungen so eingewogen, dass man ein gewünschtes  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$ -Verhältnis erhielt. Für die meisten in einer Gasmischung synthetisierten Proben wurden  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$  Mischungen verwendet. Die ternären Mischungen wurden für Synthesen genutzt, bei denen die Sauerstoff fugazität durch Festkörperpuffer fixiert wurde. Da der Festkörperpuffer ein begrenztes Oxidations- bzw. Reduktions-vermögen besaß, wurden die Ausgangsmischungen solcher Synthesen so gewählt, dass der Sauerstoffgehalt der Proben annähernd dem Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte entsprach.

Natürliche Fe-Ti-Oxide können bis zu 6 Gew% MgO und bis zu 11 Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

in ihre Struktur einbauen (Fodor et al., 1977, Fodor & Galar, 1997). Deshalb wurden  $\text{Fe}^\circ + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \pm \text{MgO} \pm \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \pm \text{MgO} \pm \text{Al}_2\text{O}_3$  Mischungen hergestellt, in denen getrocknetes MgO (bis zu 3 Gew%, 99.5% Ventron) und/ oder getrocknetes  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bis zu 6 Gew%, Firma Merck) vorhanden waren.

Die mit einer mechanischen Präzisionswaage (Typ Toledo, Firma Mettler, Ablesegenauigkeit:  $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$  g) eingewogenen Reagenzien wurden in einem Achat-Mörser unter Aceton miteinander gemischt. 200 bis 300 mg der Mischungen wurden mit einer Handpresse (Firma Parr Instrument Co.) oder einer hydraulischen Presse (Firma Paul Weber) bei einem Druck von bis zu 1.2 GPa zu Tabletten gepresst (Durchmesser 5 mm, Höhe 4 bis 6 mm).

**Subliquidus Experimente:** Für diese Experimente wurde ein Glas als Ausgangsmaterial verwendet, das in seiner chemischen Zusammensetzung dem Chemismus einer differenzierten Schmelze (SC47) der Skaergaard Intrusion (SC-1-P Brooks & Nielsen, 1978; Toplis & Carroll, 1995) annähernd gleicht. Die chemische Zusammensetzung ist Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Tabelle 2.1: Mittelwert der chemischen Zusammensetzung des als Ausgangsmaterial verwendeten Glases (Gew% der Oxide), die Standardabweichungen ( $1\sigma$ ) von 100 Mikrosondenanalysen sind in Klammern angegeben (Bernhardt, 2001).

(wt%)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>(tot)</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
SC47	48.76 (15)	4.87 (6)	10.81 (12)	16.74 (22)	4.27 (6)	8.85 (8)	2.87 (6)	0.64 (2)	97.81

Zur Herstellung des Glases wurden Oxide und Karbonate benutzt. In Tabelle 2.2 sind die genauen Bezeichnungen der verwendeten Ausgangskemikalien, der Hersteller und der Reinheitsgrad aufgelistet. Um adsorbiertes Wasser freizusetzen und somit einen Einwaagefehler zu umgehen, wurden die Oxide SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO je zwei Stunden in einem Platintiegel bei 900 °C im Kammerofen geglüht. Es war darauf zu achten, dass die zum Glühen der Oxide verwendeten Platintiegel nicht mit Eisen verunreinigt waren, da dies zu einer Eisenkontamination der Oxide geführt hätte (O'Hara & Humphries, 1977).

Tabelle 2.2: Ausgangssubstanzen für die Herstellung der Gläser.

chemicals	manufacturer	purity
SiO <sub>2</sub> (powder)	Chempur, Karlsruhe	p.a. 99.9%
TiO <sub>2</sub>	Aldrich, Milwaukee	99.9+%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Merck, Darmstadt	reinst
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Products, Karlsruhe	99.9%
MgO	Merck, Darmstadt	p.a. 97%
CaCO <sub>3</sub>	Merck, Darmstadt	p.a. 99+%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck, Darmstadt	p.a. 99.9%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck, Darmstadt	p.a. 99+%

Die Einwaage erfolgte mit einer Präzisionswaage (Typ Toledo, Firma Mettler, Ablesegenauigkeit:  $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$  g). Die Mischungen wurden in einem Achatmörser unter Aceton homogenisiert und anschließend in einem mit Eisen angereicherten Platintiegel geschmolzen. Platin zeigt bei Temperaturen oberhalb von 800 °C eine lückenlose Mischbarkeit mit metallischem Eisen (Hansen & Anderko, 1958). Dieses Verhalten führt dazu, dass Eisen aus dem Probenmaterial in den Platinbehälter diffundieren kann. Diese Migration hält solange an, bis der Eisengehalt im Platinbehälter im Gleichgewicht mit dem Eisengehalt in der Probe steht (Johannes & Bode, 1978). Um eine mögliche Diffusion des Eisens aus der Probe zu verhindern, wurde der Platintiegel durch eine SC1-P Ausgangsmischung bei 1400 °C mit Eisen angereichert (Ford, 1978; O'Hara & Humphries, 1977).

Die Mischung der Reagenzien wurde bei einer Temperatur von 800 °C vier Stunden in einem Kammerofen gegläht, bevor sie mit einer Rampe von 100 °C/h auf 1400 °C geheizt wurde. Bei dieser Temperatur oberhalb des Liquidus wurde die Mischung 4 Stunden gehalten, ehe sie durch Abgießen in einem Stahlmörser abgeschreckt wurde. Das so gewonnene Glas wurde grob zerkleinert und anschließend in einer Wolfram-Carbid-Kugelmühle weiter zermahlen. Um homogene Gläser zu erhalten, wurden die Mischungen insgesamt dreimal aufgeschmolzen, abgeschreckt und zermahlen. Zum Nachweis der chemischen Homogenität der Gläser wurden Profilanalysen mit der Elektronenstrahlmikrosonde aufgenommen. Die Standardabweichungen der Messungen liegen im Bereich der

Reproduzierbarkeit der Mikrosonde (Bernhardt, 2001).

Die Kristallisationsexperimente wurden mit Hilfe der „wire loop“ Technik (Donaldson, 1979; Corrigan & Gibb, 1979) durchgeführt. Hierzu wurde ein Platindraht (Durchmesser 0.125 mm) an einem Ende zu einer Schlaufe mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm geformt. Um eine Eisendiffusion von der Probe in den Platindraht zu minimieren (siehe oben), wurde der Platindraht mit Eisen angereichert. Idealerweise sollte die Anreicherung des Drahtes mit der später im Versuch verwendeten Mischung durchgeführt werden. In dieser Arbeit erfolgte die Eisen-Anreicherung aller Drähte mit der SC47 Mischung.

Mit der Flamme eines Bunsenbrenners und Polyvinylalkohol als Bindemittel wurde das Probenmaterial an der Platindraht-Schlaufe angebracht. Die so vorbereiteten Loops wurden 24 Stunden bei 1150 °C und Sauerstoffugazitäten, die den Sauerstoffugazitäten der späteren Experimente entsprachen, in einem vertikalen Gasmischofen platziert. Nach dem Abschrecken der Loops in destilliertem Wasser wurden sie für ein bis zwei Tage in Flusssäure gehangen, damit sich die silikatische Schmelze von den Platindrähten löste. An die Schleifen der so mit Eisen angereicherten Platindrähte wurde für die Kristallisationsexperimente wiederum Probenmaterial angebracht und in den vertikalen Abschreckofen gehangen.

### **2.1.3 Aufbau und Funktion des vertikalen Gasmischofens**

Alle Hochtemperaturexperimente wurden in vertikalen Gasmischöfen (Firma GERO) mit einer Heizzone ( $\pm 0.5$  °C) von 3 cm Länge durchgeführt (Abb. 2.1). Die Ofenrohre hatten einen Durchmesser von 4 cm. In den Ofenrohren konnte kein radialer Temperaturgradient festgestellt werden. Die Temperatur wurde vor und nach den Synthesen mit einem Thermoelement (Typ S; Pt-Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>), welches mit Hilfe des Schmelzpunktes von Silber (960.8 °C) und Gold (1064.4 °C) kalibriert wurde, bestimmt.

Die Öfen waren mit einer CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischanlage ausgestattet. Mit elektronischen Ventilen (Firma Millipore) konnte das Verhältnis des hochreinen CO

(CO > 99.97 Vol%) und des CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> > 99.995 Vol%) in der Gasmischung eingestellt werden. Das Mischungsverhältnis der beiden Gase für eine bestimmte Sauerstoffugazität bei einer gegebenen Temperatur wurde mit den Tabellen von Deines et al. (1974) abgeschätzt. Die CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung durchströmte den Ofen mit einer Rate von 200 cm<sup>3</sup>/min von unten nach oben (Abb. 2.1). Mit der Gasmischung konnte im Temperaturbereich von 1050 °C bis 1300 °C die Sauerstoffugazität auf Werte zwischen  $\Delta\text{NNO} = -6$  und  $\Delta\text{NNO} = +5$  ( $\Delta\text{NNO} = \log f_{\text{O}_2}(\text{Synthese}) - \log f_{\text{O}_2}(\text{NNO-Puffer})$ ) eingestellt werden.

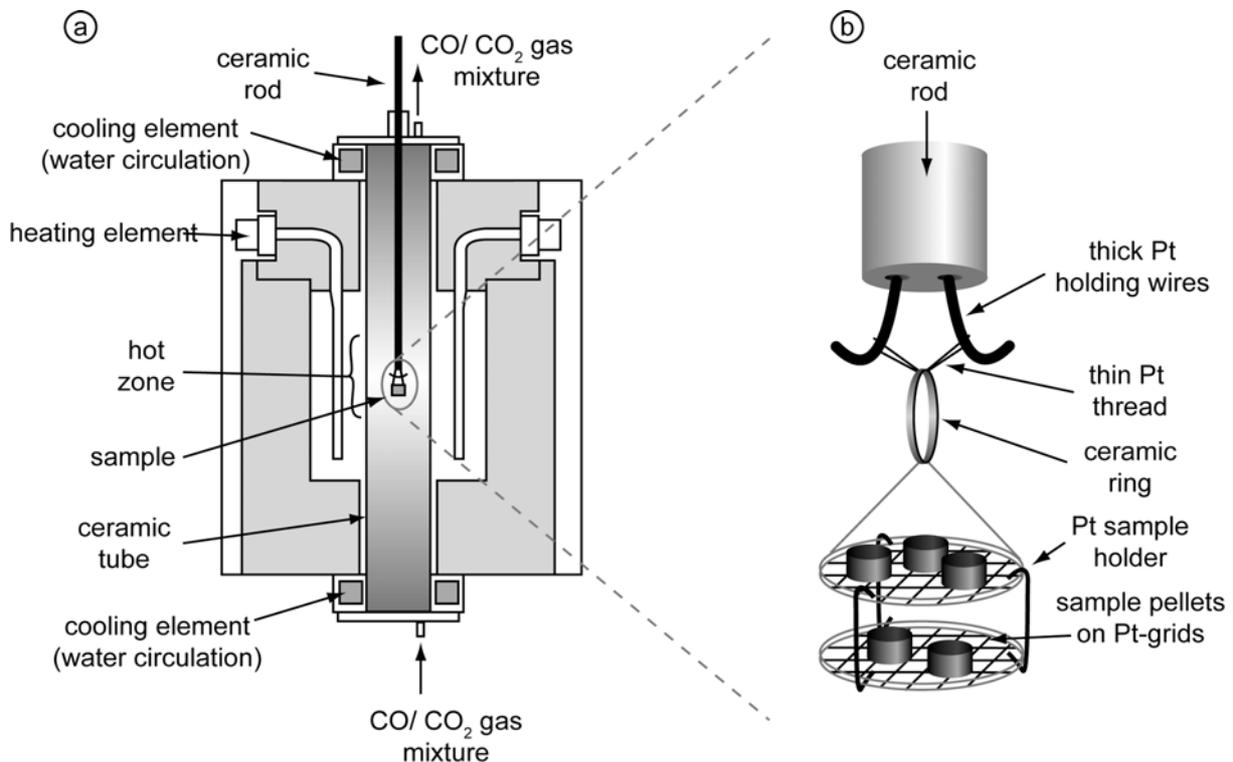


Abbildung 2.1: (a) Aufbau des vertikalen Gasmischofens. Die CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung wird im unteren Teil des Ofens eingeführt (Pfeil). Die Tablettenproben befinden sich auf einem Platinhalter (b), der in der Heizzone des Ofens platziert wird.

### 2.1.4 Kontrolle der Sauerstoffugazität

Nach jedem Experiment wurde die Sauerstoffugazität mit einer Zirkoniumdioxidzelle (EMK-Zelle; Typ SIRO2) bestimmt. Eine Zirkoniumdioxidzelle besteht aus einem Feststoffelektrolyt am Ende eines Korundrohres. Der Elektrolyt ist mit zwei Platinelektroden verbunden, wobei eine Platinelektrode Teil eines

Thermoelementes ist, das sich im Inneren des Korundrohres befindet. Die andere Platinelektrode ist außen am Elektrolyt befestigt. Strömt die CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung im Ofen entlang, so entsteht ein Sauerstoffkonzentrationsgradient zwischen der Außenseite des Elektrolyten und einem im Inneren des Korundrohres zirkulierenden Referenzgas (in diesem Fall Luft). Aufgrund der Durchlässigkeit des Elektrolyten für O<sup>2-</sup>-Ionen entsteht zwischen dem äußeren und dem inneren Platindraht ein elektrisches Potential, das sich als elektromotorische Kraft (E) messen lässt. Die elektromotorische Kraft ist ein Maß für die Sauerstofffugazität (logfO<sub>2</sub>), die nach der Nernst Beziehung berechnet werden kann (Huebner, 1975):

$$\log fO_2 = 20.16 * \frac{E}{T} - 0.68$$

Die elektromotorische Kraft E wird hierbei in mV und die absolute Temperatur T in K angegeben, 20.16 ist ein Faktor, der sich aus der allgemeine Gaskonstante (R = 8.3144 J/mol K), der Faraday-Konstante (F = 96485.309 C/mol) und dem Umrechnungsfaktor zwischen dem natürlichen und dekadischen Logarithmus ergibt. Der Wert 0.68 entspricht dem Messwert der Sauerstofffugazität des Referenzgases (Luft). Mit der nachfolgenden Gleichung kann der Wert der Sauerstofffugazität von logfO<sub>2</sub> in ΔNNO umgerechnet werden (O'Neill & Pownceby, 1993):

$$\Delta NNO = \log fO_2 - \frac{-478967 + 248.518T - 9.7961T \ln T}{RT \ln 10}$$

Die EMK-Zellen wurden bei 1300 °C mit dem Nickel-Nickeloxid- (NNO) und dem Wüstit-Magnetit-Puffer (WM) kalibriert. Die Ergebnisse des NNO-Puffers stimmten gut mit den Ergebnissen von O'Neill & Pownceby (1993) überein. Dagegen lagen die Ergebnisse des WM-Puffers um einen Wert von 0.2 bis 0.25 höher als die Ergebnisse von O'Neill (1988). O'Neill (1988) führte seine Pufferexperimente für den WM-Puffer bei 600 bis 1000 °C durch. Angesichts der großen Unstöchiometrie des Wüstits in Paragenese mit Magnetit bei höheren Temperaturen ist eine Extrapolation der Ergebnisse auf Experimente bei 1300 °C fraglich.

Langzeitmessungen zeigten, dass nach etwa 30 Minuten ein Gleichgewicht des

CO/ CO<sub>2</sub>-Gasstroms bei niedrigen Sauerstoffugazitäten (CO > 1 Vol%) erreicht wird. Bei höheren Sauerstoffugazitäten (CO < 1 Vol%) ist eine Zeit von mehr als 1 Stunde nötig, um eine Gleichgewichtseinstellung zu erlangen, da geringe Schwankungen im CO-Gasfluss zu hohen Abweichungen im logfO<sub>2</sub>-Wert führen können.

Beim Vergleich der mit der EMK-Zelle gemessenen Sauerstoffugazitäten mit den Werten von Deines et al. (1974) ist bei CO > 1 Vol% eine Abweichung von 0.2 Log-Einheiten festzustellen. Die gemessenen Werte lagen immer höher als die Werte von Deines et al. (1974). Bei höheren Sauerstoffugazitäten (CO < 1 Vol%) kann die Differenz bis zu 1.2 Log-Einheiten betragen. Kress & Carmichael (1988) deuteten solche Unterschiede mit einer Verunreinigung im CO<sub>2</sub>-Gas. Bei dem verwendeten CO<sub>2</sub>-Gas sind geringe Mengen von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> enthalten (O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> < 25 Vol ppm). Bei reinem CO<sub>2</sub>-Gasstrom wirken sich diese Verunreinigungen am stärksten aus.

Letztendlich konnte die Genauigkeit der eingestellten logfO<sub>2</sub>-Werte mit ±0.2 (für CO<sub>2</sub> > 1 Vol%) bzw. ±0.5 (für CO<sub>2</sub> < 1 Vol%) angegeben werden (mehr Details in Lattard et al., 2005). Alle in dieser Arbeit aufgelisteten logfO<sub>2</sub>-Werte sind mit der EMK-Zelle bestimmt worden. Außerdem wurde in den Tabellen, in denen die Synthesebedingungen der einzelnen Experimente aufgelistet sind, auch der CO-Gehalt (in Vol%) der verwendeten CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung angegeben.

### 2.1.5 Durchführung der Synthesen

***Subsolidus Experimente:*** Die Fixierung der Sauerstoffugazität während der Experimente wurde auf zwei unterschiedliche Arten realisiert: (1) durch eine CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung in einem Gasmischofen und (2) durch einen Festkörperpuffer.

Bei den Synthesen im vertikalen Gasmischofen wurden die zu Tabletten gepressten Proben auf einen Platinhalter gesetzt (Abb. 2.1 b). Die Proben hatten einen minimalen Kontakt mit dem Platinhalter (Problem des Eisenaustausches mit dem Probenhalter wird minimiert). Mit dem Platinhalter konnten bis zu 6 Proben gleichzeitig synthetisiert werden. Der Probenhalter wurde durch einen Keramikring

gehalten, der wiederum durch einen dünnen Platindraht (0.1 mm im Durchmesser) an den dicken Platin-Aufhängerdrähten eines Keramikstabes befestigt wurde (Abb. 2.1 a). Durch diese Aufhängung wurden die Proben in der Heizzone des Ofens platziert. Die Sauerstoff fugazität im Ofen wurde durch eine durch das Ofenrohr strömende Gasmischung fixiert. Es war wichtig darauf zu achten, dass der Probenhalter horizontal mittig im Ofenrohr platziert wurde, weil die Proben so optimal dem Gasstrom im Ofen ausgesetzt waren. Die Fließrate der Gasmischung musste ausreichen, um die Probe, je nach Ausgangsmischung und eingestellter Sauerstoff fugazität, oxidieren oder reduzieren zu können. Da die Proben tabletten ein relativ kleines Volumen aufwiesen (60 bis 100 mm<sup>3</sup>), konnte mit einer Gasflussrate von 200 cm<sup>3</sup>/min sichergestellt werden, dass sich zwischen Gasmischung und Probe ein Gleichgewicht einstellt (Sauerzapf, 2006). Die Proben wurden nach Ablauf der Syntheszeit durch Herunterfallen im Ofen in Wasser abgeschreckt.

Eine weitere Möglichkeit, die Sauerstoff fugazität bei Synthesen fixieren zu können, besteht in der Verwendung von Festkörperpuffern. Festkörperpuffer bestehen aus Komponenten eines Elementes in verschiedenen Valenzstadien (z.B. Eugster, 1957; Eugster & Wones 1962). Zur Herstellung von Puffertabletten wurden die Ausgangskomponenten (z.B. Nickel und Nickeloxid) in entsprechenden Verhältnissen gemischt und in Tabletten gepresst. Die Tabletten des Festkörperpuffers haben aufgrund ihres Volumens nur eine begrenzte Oxidations- oder Reduktionskapazität. Deshalb wurde der Sauerstoffgehalt der Proben tablette nahe dem Sauerstoffgehalt des Endproduktes der Synthese gewählt.

Die Proben tablette und die Puffertablette wurden in einer evakuierten Glasampulle (Durchmesser zwischen 5 und 7 mm) eingeschweißt. Um zu verhindern, dass die Proben tablette Kontakt zur Puffertablette besitzt, wurde ein separater Glasstab innerhalb der Glasampulle platziert. Die Glasampulle wurde mittels einer Vakuum-Pumpe auf einen Druck von 10<sup>-2</sup> mbar evakuiert und anschließend zugeschweißt. Beim Zuschweißen war zu beachten, dass sich weder die Proben tablette noch die Puffertablette zu nahe an der Schweißbrennerflamme befanden und somit zu stark thermisch überprägt bzw. oxidiert wurden. Die

Glasampullen wurden an einem Keramikrohr befestigt und in der Heizzone eines Ofens positioniert. Nach Ablauf der Synthesezeit wurden die Ampullen außerhalb des Ofens in Wasser abgeschreckt. Nach den Synthesen wurden die Puffertabletten dahingehend untersucht, ob noch beide Ausgangskomponenten vorhanden waren.

***Subliquidus Experimente:*** Die Loops wurden ebenfalls im Gasmischofen, befestigt an einem Platinhalter, synthetisiert. Hierzu wurde der Aufhängungshaken, der an einem Ende des Loops geformt wurde, genutzt. Das Probenmaterial sollte dabei weder Kontakt mit dem Platinhalter noch mit anderem Loop-Probenmaterial besitzen. Es konnten bis zu acht Loops gleichzeitig synthetisiert werden. Der Probenhalter wurde durch einen Keramikring gehalten, der wiederum durch einen dünnen Platindraht (0.1 mm im Durchmesser) an den dicken Platin-Aufhängedrähten eines Keramikstabes befestigt wurde. Die Loops wurden mit dieser Aufhängung in der Heizzone des vertikalen Gasmischofens platziert. Die Flussrate des Gemisches aus CO/ CO<sub>2</sub> betrug 200 cm<sup>3</sup>/min. Nach Ablauf der Synthesezeit wurden die Proben im Ofen in Wasser abgeschreckt.

### 2.1.6 Abschreckmethoden

Da die in Glasampullen synthetisierten Proben nicht im Ofen abgeschreckt werden konnten und Proben, die nicht in Glasampullen synthetisiert wurden, beim Abschrecken außerhalb des Ofens Oxidationserscheinungen zeigten, wurden zwei unterschiedliche Abschreckmethoden angewandt. Sie werden im Folgenden beschrieben.

***Abschrecken im Ofen:*** Bei der Nutzung der vertikalen Gasmischöfen konnte ein Abschrecken der Syntheseprodukte im Ofen erfolgen, wobei der Ofenboden mit Wasser gefüllt wurde. Der Probenhalter mit den Proben wurde während der Synthesezeit mit einem dünnen Platindraht (0.100 bis 0.125 mm im Durchmesser) an zwei durch ein Korundrohr gezogenen dickeren Aufhängungsdrähten (ebenfalls aus Platin) befestigt (Abb. 2.1). Nach Ablauf der Synthesezeit wurde der dünne Platindraht entweder elektrisch geschmolzen oder mechanisch durch Hin- und Herbewegungen der Aufhängungsdrähte zum Brechen gebracht. Die Proben fielen

im Ofen zu Boden und wurden in Wasser innerhalb von 1 bis 2 Sekunden auf unter 100 °C abgekühlt. Das Ganze geschah ohne Abschalten der Gasmischung.

**Abschrecken von  $\text{SiO}_2$  – Glasampullen:** Proben, die mit Hilfe von  $\text{SiO}_2$ -Glasampullen hergestellt worden sind, wurden außerhalb des Ofens abgeschreckt. Die Herausnahme der Ampullen aus dem Ofen und das Abschrecken im Wasser dauerten maximal 10 Sekunden. Es muss erwähnt werden, dass die Abkühlrate der Proben, bedingt durch die thermische Pufferung der Glasampulle, geringer war, als bei den im Ofen abgeschreckten Proben.

## 2.2 Charakterisierung und chemische Analysen der Syntheseprodukte

### 2.2.1 Optische Untersuchungen

Die optischen Untersuchungen der Syntheseprodukte wurden mit einem Binokular der Firma Carl-Zeiss und einem Auflichtmikroskop des Typs Metalloplan der Firma Leitz am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Die Tabletten verloren während der Synthese ihre anfänglich rote (hervorgerufen durch das Vorhandensein von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Ausgangsmischung) oder gräuliche (hervorgerufen durch das Vorhandensein von  $\text{Fe}^\circ$  in der Ausgangsmischung) Farbe. Nach den Synthesen besaßen die Syntheseprodukte eine dunkelgraue Farbe und einen matten Glanz. Vereinzelt konnten am unterschiedlichen Glanz verschiedene Mineralphasen identifiziert werden. Die meisten Tabletten wiesen nach der Synthese Risse auf oder waren beim Abschrecken in mehrere Bruchstücke zerfallen. Die Risse entstanden durch Schrumpfungen während der Synthese.

Die Proben, die mit der Loop-Technik hergestellt wurden, besaßen nach der Synthese eine dunkelgraue Farbe und wiesen einen matten Glanz auf. An den Oberflächen der Loops konnten vereinzelt Mineralkörner erkannt werden. Im Auflichtmikroskop konnten die Fe-Ti-Oxide der in einem Probenhalter (1 inch im Durchmesser) eingebetteten Loop-Proben identifiziert und von den anderen in der Probe enthaltenen Mineralphasen unterschieden werden. Des Weiteren konnte eine

erste Probenübersicht erstellt und Informationen über die Verteilung der Mineralphasen in der Probe sowie Informationen über die Textur der Probe gesammelt werden.

### **2.2.2 Röntgenpulverdiffraktometer**

Für die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde ein Diffraktometer des Typs PW 3710-BASIS der Firma Phillips am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg genutzt. Das Diffraktometer arbeitet mit einer  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung und einem Sekundär-Monochromator. An allen Proben wurde nach der Synthese eine Phasenanalyse durchgeführt. Hierzu wurden Teile der Probe (10 bis 20 mg) in einem Achat-Mörser unter Aceton zerkleinert und das entstandene Pulver auf einen ebenen Glasträger aufgebracht. Dabei war eine möglichst ebene Oberfläche des Präparates zu schaffen.

Standardmäßig wurde mit einer Generatorspannung von 40 kV und einem Generatorstrom von 30 mA gearbeitet. Die Messungen wurden im Bereich  $2\theta = 10^\circ$  bis  $80^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.02^\circ$  und einer Messzeit von 1 Sekunde pro Schritt durchgeführt. Die auftretenden Phasen wurden mit der JCPDS-ICDD Datenbank (PCPDFWIN, Version 1.30, 1997) identifiziert.

### **2.2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Mit dem Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO 440 wurden am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg BSE-Bilder (engl. back-scattered-electrons) aufgenommen, EDX-Analysen (engl. energy-dispersive-X-ray-analysis) durchgeführt und Element-Mappings erstellt. Hierzu wurden Bruchstücke der synthetischen Proben (20 bis 30 mg) in einem Probenhalter eingebettet (1 inch im Durchmesser), poliert und mit Kohlenstoff bedampft. Das REM ist mit einer Wolfram-Glühkathode ausgerüstet. Standardmäßig wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV genutzt. Der Filamentstrom betrug 2.5 bis 2.8 A, der Probenstrom wurde zwischen 1 und 10 nA eingestellt. Der Arbeitsabstand beim Erstellen der BSE-Bilder variierte zwischen 12 und 20 mm.

Textur- und Mineralanalysen wurden mit der Detektion von Rückstreuielektronen (engl. back-scattered-electrons) durchgeführt. Dabei wird die Intensität der zurückgestreuten Primärelektronen an der Probenoberfläche gemessen. Minerale, die Elemente mit höheren Ordnungszahlen einbauen, streuen stärker zurück und erscheinen im BSE-Bild heller. Für Proben, die nur Fe-Ti-Oxide enthalten, heißt dies: hellere Mineralphasen im BSE-Bild besitzen eine höhere Fe-Konzentration (Ordnungszahlen: Fe: 26; Ti: 22; O: 8).

Alle Proben wurden vor und nach den magnetischen Messungen mit dem REM untersucht, um eventuelle Veränderungen der Fe-Ti-Oxide (z.B. Entmischungen, hervorgerufen durch Oxidation während der magnetischen Messungen) feststellen zu können.

### **2.2.4 Bildanalyse**

Die Modalbestände der einzelnen Mineralphasen in den synthetischen Proben wurden mit der Software DIAna Image Analysis der Firma BaSys Bildanalyzesysteme nach Duyster (2003) bestimmt. Um mit dieser Software zwei oder mehrere Mineralphasen in einem Bild voneinander unterscheiden zu können, müssen diese eine entsprechende Kontrastdifferenz aufweisen. Dies war bei den BSE-Bildern gewährleistet. Die Untersuchungen ergaben, dass bei der Bildanalyse von zu kleinen Mineralkörnern falsche bzw. nicht zufrieden stellende Ergebnisse erzielt werden, weil die Software auf der Basis der Kontrastanalyse einzelner Bildpunkte arbeitet. Wurde eine Vergrößerung gewählt, bei der ein Mineralkorn im BSE-Bild eine Größe von einem Bildpunkt aufweist, so wurde der Anteil dieses Mineralkorns meist überschätzt. Aus diesem Grund wurden für die Bildanalyse nur BSE-Bilder mit einer 1000- bis 1500-fachen Vergrößerung genutzt, da hier die Mineralphasen eine Fläche von über 100 Bildpunkten einnahmen. Für die Bildanalyse wurden bis zu 6 charakteristische BSE-Bilder einer Probe ausgewertet. Die Bildanalyse liefert den Anteil einer Mineralphase der Probe in Vol%. Da bei den Synthesen mehrere Mineralphasen nebeneinander koexistieren, ergeben sich für die jeweiligen Mineralphasen folgende Gleichungen:

$$\text{mol}\%_{(PhaseA)} = \frac{\frac{\text{vol}\%_{(PhaseA)}}{V_{m(PhaseA)}}}{\sum_{k=1}^i \frac{\text{vol}\%_{(Phasek)}}{V_{m(Phasek)}}}$$

wobei  $V_m$  das molare Volumen ist und sich aus der Beziehung  $\frac{M}{\rho}$  ergibt (M – molare Masse,  $\rho$  – Dichte). Analog ergibt sich mit dem Einsetzen von Gew%:

$$\text{mol}\%_{(PhaseA)} = \frac{\frac{\text{Gew}\%_{(PhaseA)}}{M_{(PhaseA)}}}{\sum_{k=1}^i \frac{\text{Gew}\%_{(Phasek)}}{M_{(Phasek)}}}$$

Das Molgewicht ist anhand des Ti/(Ti+Fe)-Verhältnisses (bestimmt aus EMS-Analysen) und unter der Annahme der Stöchiometrie der Fe-Ti-O Mineralphase bestimmt worden. Dabei lagen die Atomgewichte der einzelnen Elemente zugrunde (O: 15.9994 g/mol; Fe: 55.8470 g/mol; Ti: 47.9000 g/mol). Die Dichte der Tmt und Ilm<sub>ss</sub> wurde als lineare Extrapolation zwischen den jeweiligen Endgliedern approximiert.

### 2.2.5 Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)

Die Mineralanalysen wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde des Typs CAMECA SX 51 am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Mikrosonde ist mit 5 Kristallspektrometern ausgestattet. Die Analysen wurden an ebenen, polierten Probenflächen durchgeführt. Hierzu wurden Bruchstücke der synthetischen Proben (20 bis 30 mg) in einem Probenhalter (Durchmesser 1 inch) eingebettet, poliert und mit Kohlenstoff bedampft. Die bildliche Dokumentation der Proben erfolgte mit Sekundär- oder Rückstreuelektronenbildern sowie Auflichtbildern.

Die Einstellung der Mikrosonde für alle Messungen betrug für die

Beschleunigungsspannung 15 kV und für den Strahlstrom 20 nA. Der Strahldurchmesser lag zwischen 2 bis 3  $\mu\text{m}$ . Die Peakmesszeit variierte je nach Element und verwendetem Messprogramm (feti oder genaspi) zwischen 10 bis 20 Sekunden. Der Untergrund wurde beidseitig vom Intensitäts-Peak 10 Sekunden gemessen. Die Rohdaten wurden mit der „PAP“ Software (Pouchou & Pichior, 1984) korrigiert. Das Gerät wurde mit oxidischen und silikatischen Standards kalibriert (Tab. 2.3). Um eventuelle instrumentelle Drifts des Gerätes feststellen zu können, wurden die Standards alle zwei bis drei Stunden nachgemessen. Bei einer Abweichung von mehr als 1 % von dem ursprünglichen Standardwert wurde die Standardisierung des Gerätes wiederholt.

Es sind Punkt-, und an ausgewählten Proben, Profil-Analysen durchgeführt worden. Hierbei wurden die Mineralphasen auf ihre Anteile von Fe, Ti, Mg, und Al untersucht. Die Chemie der Mineralphasen wurde bei allen Proben vor den magnetischen Messungen bestimmt. Um eventuelle chemische Veränderungen der Fe-Ti-Oxide (z.B. Oxidation  $\leq 700\text{ }^\circ\text{C}$ , nähere Erläuterungen siehe Kap. 3) während der magnetischen Messungen feststellen zu können, wurde die Chemie der Mineralphasen an vereinzelt Proben auch nach den magnetischen Messungen bestimmt.

Tabelle 2.3: Verwendete Standardmaterialien für die Mikrosondenanalytik.

element	standard	crystal	spektro- meter	counting time (s)	measured line
Ti	TiO <sub>2</sub> (Rutil) (syn.)	PET <sup>a</sup>	2	20	Ti K $\alpha$
Al	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Gahnit)	TAP <sup>b</sup>	1	10-20	Al K $\alpha$
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematit) (syn.)	LIF <sup>c</sup>	4	20	Fe K $\alpha$
Mg	MgO (Periklas) (syn.)	TAP	5	10-20	Mg K $\alpha$

<sup>a</sup> PET = Penta-Erythriol

<sup>b</sup> TAP = Thallium-Hydrogen-Phtalat

<sup>c</sup> LIF = Lithiumfluorid

## 2.3 Magnetische Messungen der Syntheseprodukte

### 2.3.1 Suszeptometer (Kappabrücke)

Die temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi(T)$ -Kurven) wurden am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Für diese Messungen standen Kappabrücken des Typs KLY2 und des Typs KLY4 der Firma AGICO (nähere Details siehe Hrouda, 1994) zur Verfügung. Beide Brücken besaßen einen nicht magnetischen CS-2/ CS-L Ofen, der aus Platindrahtwindungen in einem Plexiglas bestand. Die Messungen erfolgten in einem Wechselfeld von 320 A/m bei einer Frequenz von 920 Hz (KLY2) oder 870 Hz (KLY4). Standardmessungen eines Ferrit-Standards wurden an der Kappabrücke KLY2 zu Beginn eines jeden Messtages bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde die Intensität der magnetischen Suszeptibilität der Kappabrücke standardisiert. Eine solche manuelle Standardisierung der Kappabrücke KLY4 war nicht nötig, da diese automatisch vorgenommen wurde.

Das Arbeitsprinzip einer Kappabrücke wird im Folgenden kurz erläutert: Das Probenmaterial wird in einem Reagenzglas, welches als Probenhalter dient, platziert. Dieser Probenhalter wird für jede Messung automatisch in eine Messspule ein- und ausgefahren. Durch das Einfahren der Probe in die Spule werden deren Induktionseigenschaften verändert. Die Induktionsänderung der Spule wird mit einer zweiten Spule mit Ferritkern, die identische elektrische Eigenschaften wie die erste Spule aufweist, gemessen (Abb. 2.2). Das Prinzip der Messung ist vergleichbar mit einer magnetischen Waage, wobei vor jeder Messung ein automatischer Ausgleich stattfindet. Während die Probe in die Spule einfährt wird die Induktionsänderung kompensiert und in einen Suszeptibilitätswert umgerechnet.

Die  $\chi(T)$ -Kurven von Bruchstücken der synthetischen Proben (5 bis 25 mg) wurden im Temperaturbereich von 80 K bis 970 K gemessen. Die Messungen wurden in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurde die zu messende Probe in einem Probenhalter platziert und mit flüssigem Stickstoff auf 80 K abgekühlt (Abb. 2.2 a). Anschließend wurde beim sukzessiven Aufwärmen der Probe bis 273 K

die magnetische Suszeptibilität der Probe bestimmt. Die Aufheizrate für Tieftemperaturmessungen an der Kappabrücke war nicht konstant und variierte zwischen 2 bis 10 K/min. Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Widerstandsthermometers (Firma JUMBO), welches bei den Messungen einen maximalen Abstand von 1 mm zur Probe aufwies, gemessen. Die Genauigkeit des Thermometers wird von der Herstellerfirma mit  $\pm 1$  K angegeben.

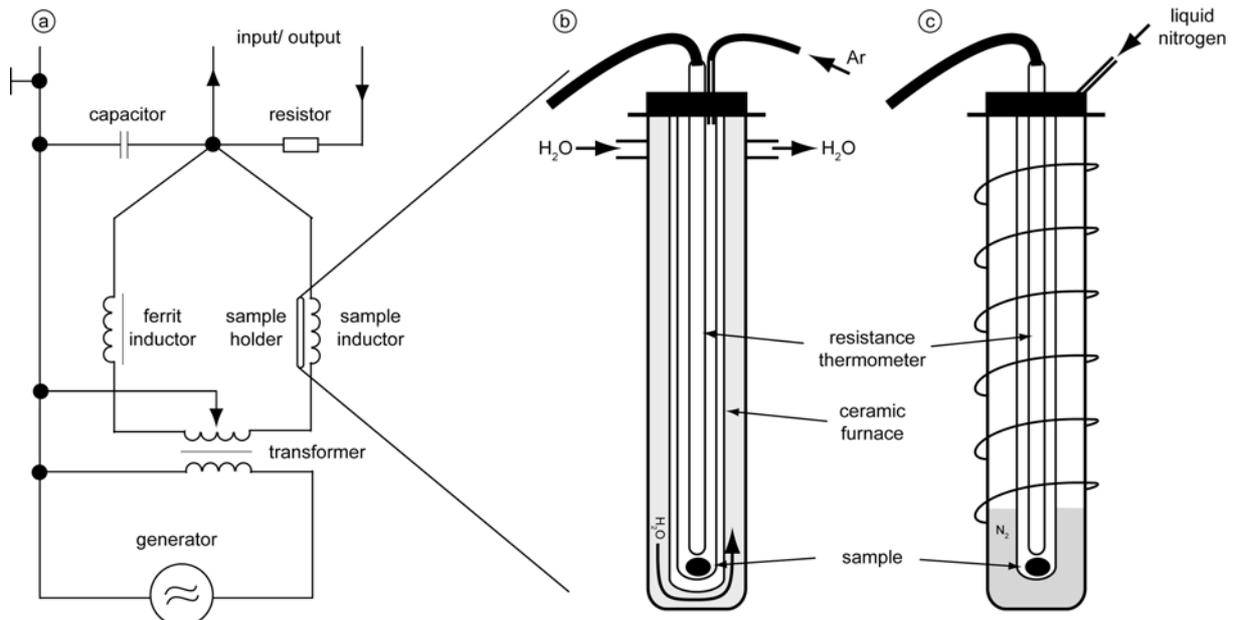


Abbildung 2.2: (a) Schaltplan einer Kappabrücke (verändert nach Jelinek & Pokorny, 1997), (b) Probenhalter einer Kappabrücke für Hochtemperaturmessungen. Der Probenhalter ist von einem Ofen umgeben und mit einem Wasserkreislauf ausgestattet. (c) Probenhalter einer Kappabrücke für Tieftemperaturmessungen.

In einem zweiten Schritt wurde die Suszeptibilität im Temperaturbereich von 295 bis 970 K während der Aufheizung und der Abkühlung gemessen. Tief- und Hochtemperaturmessungen wurden an demselben Probenstück durchgeführt. Da allerdings der für die Tieftemperatur verwandte Probenhalter nicht im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden konnte, musste das Probenstück in einem neuen Probenhalter platziert werden. Im Unterschied zur Tieftemperaturmessung wurde der Probenhalter mit einem Gas (Argon 4.6, Reinheit  $\geq 99.996$  %) gespült (110 ml/min) (Abb. 2.2 b). Dies sollte eine Oxidation der Probe während des Aufheizens auf bis zu 970 K verhindern bzw. verringern. Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Widerstandsthermometers (Firma JUMBO) gemessen. Auch bei

diesen Messungen wurde darauf geachtet, einen minimalen Abstand zwischen Probenstück und Thermometer während der Messungen zu erreichen. Die Genauigkeit des Thermometers wurde von der Herstellerfirma bis zu einer Temperatur von 423 K mit  $\pm 1$  K und im Temperaturbereich von 423 bis 973 K mit  $\pm 3$  K angegeben. Der Probenhalter wurde in einem CS-2/ CS-L Ofen platziert, der durch einen kontinuierlichen Wasserfluss gekühlt werden konnte (Abb. 2.2 b). Somit war es möglich eine konstante Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min zu gewährleisten.

Die Rohdaten der Messungen wurden korrigiert, indem die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Suszeptibilitätswerte des leeren Ofens bzw. des Probenhalters abgezogen wurden. Die Messungen wurden auf den Suszeptibilitätsintensitätswert bei 273 K normiert.

Es wurden Standardmessungen an den Kappabrücken mit den Substanzen Ni (Reinheit: 99.998 %),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (synthetischer Magnetit),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Reinheit: 99.9 %) und  $\text{Fe}^\circ$  (Reinheit 99.998 %) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.3.2 aufgelistet und diskutiert.

Bei einigen Proben erfolgten Wiederholungsmessungen, um die Reproduzierbarkeit der beiden Kappabrücken zu quantifizieren. Dabei lagen im Tieftemperaturbereich die Abweichungen der Kurven zwischen 2 und 3 K. Bei den Hochtemperaturmessungen wurde eine Abweichung von bis zu 5 K festgestellt (Abb. 2.3). Im Rahmen der Toleranzgrenzen der verwendeten Platin-Widerstandsthermometer (max. bis  $\pm 3$  K) stellten diese Abweichungen jedoch eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen dar.

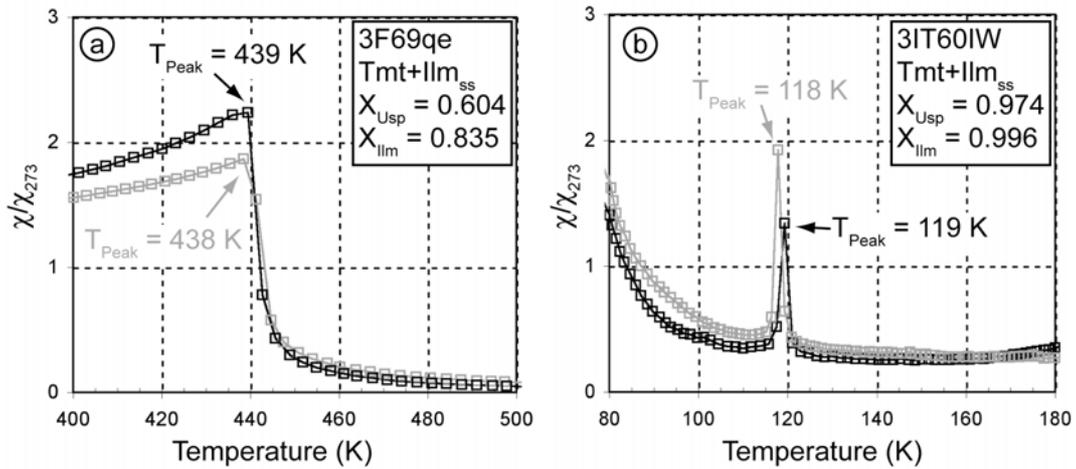


Abbildung 2.3: Reproduzierbarkeit der  $\chi(T)$ -Messungen, graue und schwarze Kurven sind jeweils Aufheizung aus verschiedenen Messzyklen im Hochtemperaturbereich (a) und Tieftemperaturbereich (b).

Bei  $\chi(T)$ -Messungen oberhalb von Raumtemperatur zeigt die Kappabrücke KLY4  $\chi(T)$ -Kurven, die im Vergleich zu denen der Kappabrücke KLY2 um bis zu 12 K zu höheren Temperaturen hin verschoben sind (Abb. 2.4). Diese Diskrepanz konnte bisher noch nicht erklärt werden. Im Folgenden werden vorzugsweise die Ergebnisse der Kappabrücke KLY4 verwendet, da hier die erhaltenen Curie-Temperaturen von Standardsubstanzen mit den Literaturwerten gut übereinstimmen.

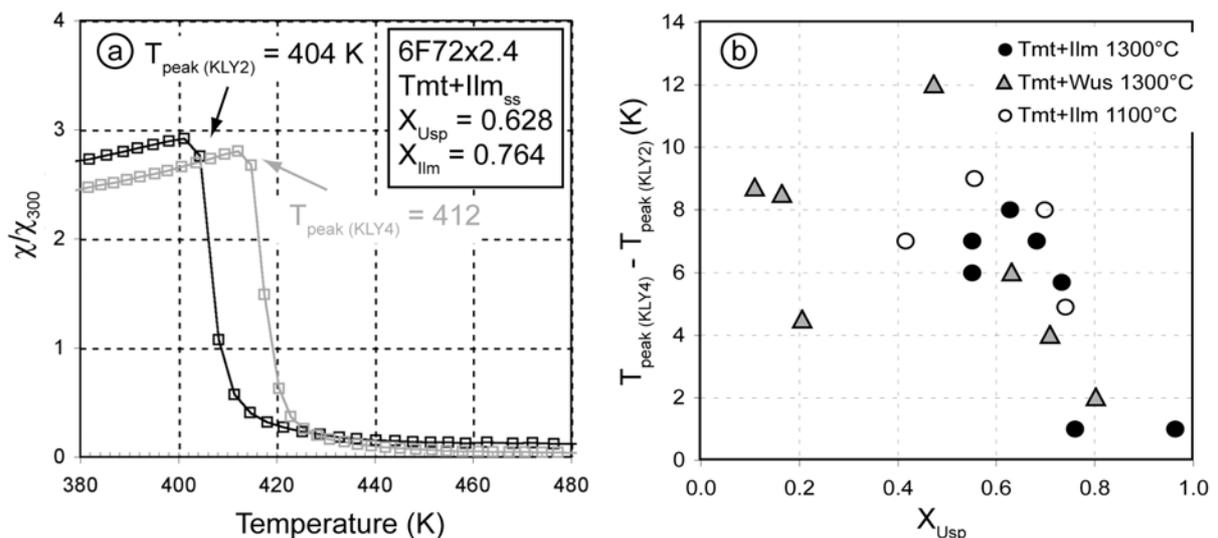


Abbildung 2.4: Vergleich der  $\chi(T)$ -Messungen der Kappabrücken KLY2 und KLY4, (a) Aufheizkurven der  $\chi(T)$ -Messungen, gemessen mit der Kappabrücke KLY2 (schwarz) und KLY4 (grau). (b) Differenz der Peakwerte der  $\chi(T)$ -Kurven, gemessen an der Kappabrücke KLY4 und KLY2 gegenüber dem  $X_{Usp}$ .

### 2.3.2 Variable Field Translation Balance (VFTB)

Am Geophysikalischen Institut der Universität München wurden an ausgewählten Probenstücken Messungen der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung ( $M_s(T)$ -Kurven) durchgeführt. Hierzu stand eine magnetische Waage (engl. variable field translation balance = VFTB) zur Verfügung. Vor und nach den Messungen der Sättigungsmagnetisierung erfolgten Hysteresemessungen bei Raumtemperatur. Diese dienten in erster Linie dazu, die magnetische Feldstärke zu bestimmen, bei der die Probe die Sättigungsmagnetisierung aufweist. Durch den Vergleich der Hysteresemessungen vor und nach der  $M_s(T)$ -Messung konnten jedoch auch Hinweise auf eventuelle Oxidationen oder Mineralumwandlungen, die während der  $M_s(T)$ -Messung entstanden sind, erkannt werden (Kap. 3.5).

Die  $M_s(T)$ -Kurven wurden im Temperaturbereich von 300 bis 970 K während des Aufheizens und des Abkühlens gemessen. Hierzu wurden Bruchstücke der Syntheseprodukte (5 bis 25 mg) in einem Probenhalter aus Glas mit Glaswolle fixiert. Dies war erforderlich, damit die Probe bei den angelegten Magnetfeldern mit hohen Feldstärken ( $H = 0.63 \text{ T}$ ) nicht aus dem Probenhalter „gezogen“ werden konnte. Die Probe wurde in der Heizzone eines Wickelofens, der eine Wasserkühlung besaß, platziert. Hier wirkte ein homogenes Magnetfeld auf die Probe ein. Die Stärke des Magnetfeldes wurde durch eine Hallsonde bestimmt. Ein schwaches zyklisches Magnetfeld, hervorgerufen durch vier Aufnehmerspulen, versetzte den Probenhalter mit Probe in Schwingung. Die Schwingung wurde mit einem Frequenzabtaster, der mit einem Computer gekoppelt war, aufgezeichnet (Abb. 2.5). Veränderungen der Schwingung, verursacht durch die magnetischen Eigenschaften der Probe, konnten so erkannt und ausgewertet werden.

Die Aufheiz- und Abkühlrate war 10 K/min. Mit einem Thermoelement, welches ca. 1 bis 2 mm von der Probe entfernt war, wurde die Temperatur in der Heizzone des Ofens gemessen. Um eine eventuelle Oxidation der Probe während des Aufheizens zu vermeiden, wurde der Ofen mit Ar (Argon 4.6, Reinheit  $\geq 99.996 \%$ ) gespült. Aufgrund der Fixierung der Probe mit Glaswolle wurde der Ar-Fluss an der

Probe deutlich verringert. Trotz Ar-Spülung kam es so zu einer Oxidation der Probe.

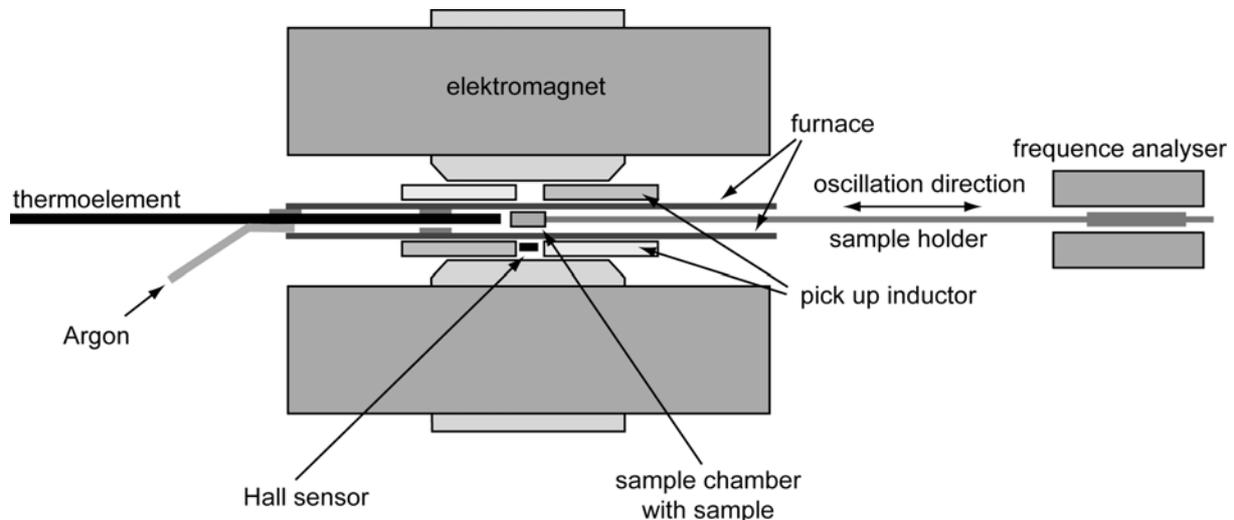


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau der VFTB.

Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit dem Programm RockMagAnalyzer 1.0 nach Leonhardt (2006).

Es wurden Standardmessungen an der VFTB mit den Substanzen Ni (Reinheit: 99.998 %),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (synthetischer Magnetit),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Reinheit: 99.9 %) und  $\text{Fe}^\circ$  (Reinheit 99.998 %) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.4.2 aufgelistet und diskutiert.

### 2.3.3 Magnetic Property Measurement System (MPMS)

Mit einer MPMS (engl. magnetic property measurement system) des Typs XL7 der Firma Quantum Design wurden an ausgewählten Proben die Temperaturabhängigkeit der remanenten Magnetisierung und der magnetischen Suszeptibilität sowie Hysteresekurven bei bestimmten Temperaturen gemessen. Die Messungen erfolgten am Geophysikalischen Institut der Universität Bremen. Den prinzipiellen Aufbau einer MPMS zeigt Abbildung 2.6. Das Gerät ist mit einem SQUID-Magnetometer (engl. super conducting quantum interference device) ausgestattet, mit dem Änderungen des magnetischen Flusses gemessen werden. Es wurden Bruchstücke von den Syntheseprodukten (5 bis 20 mg) mit Gelatinekapseln in einem Probenhalter fixiert und im Gerät platziert. Die Proben wurden im Nullfeld

durch flüssiges Helium auf 4 K abgekühlt und die in der Probe enthaltenen Mineralphasen in einem homogenen Magnetfeld von 5 T gesättigt. Die Messungen der SIRM (engl. saturation isothermal remanent magnetisation) und der Suszeptibilität wurden im Temperaturbereich von 4 bis 305 K in Temperaturschritten von 2, 5 oder 10 K durchgeführt. Die Genauigkeit der Temperatur in der Probenkammer wurde von der Herstellerfirma mit  $\pm 0.5\%$  angegeben. Die SIRM wurde im feldfreien Raum, die AC (engl. alternating current) Suszeptibilität, wie bei der Kappabrücke KLY2 bzw. KLY4, in einem schwachen Magnetfeld von 320 A/m und 9.2 bzw. 920 Hz gemessen.

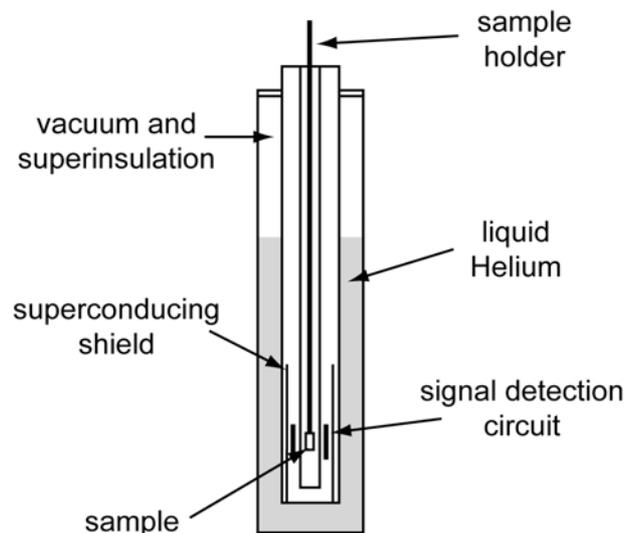


Abbildung 2.6: Aufbau einer vertikalen MPMS zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften im Tieftemperaturbereich. Die Messungen erfolgen im Vakuum.

Vergleiche von temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen der MPMS und der Kappabrücke zeigten eine Peakshift von maximal 3 K (Abb. 2.7). Das Temperaturintervall zwischen den einzelnen Messwerten lag bei der Kappabrücke bei 1 bis 3 K und wurde bei der MPMS zwischen 2 bis 10 K eingestellt. Im Rahmen dessen und unter Berücksichtigung der Fehler beider Messsysteme kann von identischen Messergebnissen ausgegangen werden.

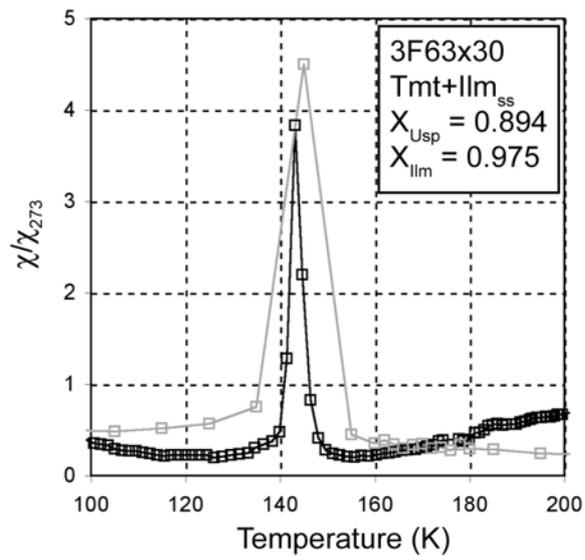


Abbildung 2.7: Vergleich von temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen, gemessen an der Kappabrücke (KLY4 – schwarz) und der MPMS (grau) bei 320 A/m und 920 Hz.

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

#### 3.1 Stand der Forschung

Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Sättigungsmagnetisierung werden häufig zur Identifizierung magnetischer Mineralphasen in Gesteinen genutzt, insbesondere von Titanomagnetit (Tmt, Mischkristallreihe mit den Endgliedern Magnetit und Ulvöspinell) und Ilmenohämatit bzw. Hemoilmenit (Ilm<sub>ss</sub>, Mischkristallreihe mit den Endgliedern Hämatit und Ilmenit) (Storetvedt et al., 1978; Soffel, 1978; Dunlop & Özdemir, 1997; Calvo et al., 2002; Miranda et al., 2002). Diese Mineralphasen sind die Hauptträger des Magnetismus in basaltischen Gesteinen. Aus diesem Grund wurden bereits in den 1950-er Jahren magnetische Untersuchungen an synthetischen Tmt im Fe-Ti-O System durchgeführt. Akimoto et al. (1957) stellten als Erste eine Abhängigkeit zwischen der Curie-Temperatur ( $T_C$ ) der Tmt und ihrer chemischen Zusammensetzung fest. Diese Abhängigkeit wurde von anderen Autoren in experimentellen Arbeiten im Fe-Ti-O System bestätigt (z.B. Uyeda, 1958; Ozima & Larson, 1970; Schult, 1970; Readman & O'Reilly, 1972; Bleil, 1973, 1976; Özdemir & O'Reilly, 1978; Keefer & Shive, 1981; Radhakrishnamurty et al., 1981; Tucker, 1981; Özdemir & O'Reilly, 1981; Soffel et al., 1982; Nishitani & Kono, 1983; Appel & Soffel, 1985; Dunlop & Özdemir, 1997).

Es besteht eine negative Korrelation zwischen der  $T_C$  und der chemischen Zusammensetzung der Tmt (Abb. 3.1). Die  $T_C$  wurde von temperaturabhängigen Kurven der Sättigungsmagnetisierung ( $M_s(T)$ -Kurven, Abb. 3.1 a) oder von temperaturabhängigen Kurven der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi(T)$ -Kurven, Abb. 3.1 b) bestimmt. Regressionskurven zweiten Grades sind von verschiedenen Autoren berechnet worden (Tab. 3.1 und Abb. 3.1), um bei gegebener  $T_C$  Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Tmt oder vice versa ziehen zu können. Die Regressionskurve von Bleil & Petersen (1982) (Reg1) ist die am häufigsten genutzte Regression, um eine Abschätzung der chemischen Zusammensetzung der Tmt anhand ihrer  $T_C$ -Werte durchzuführen.

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

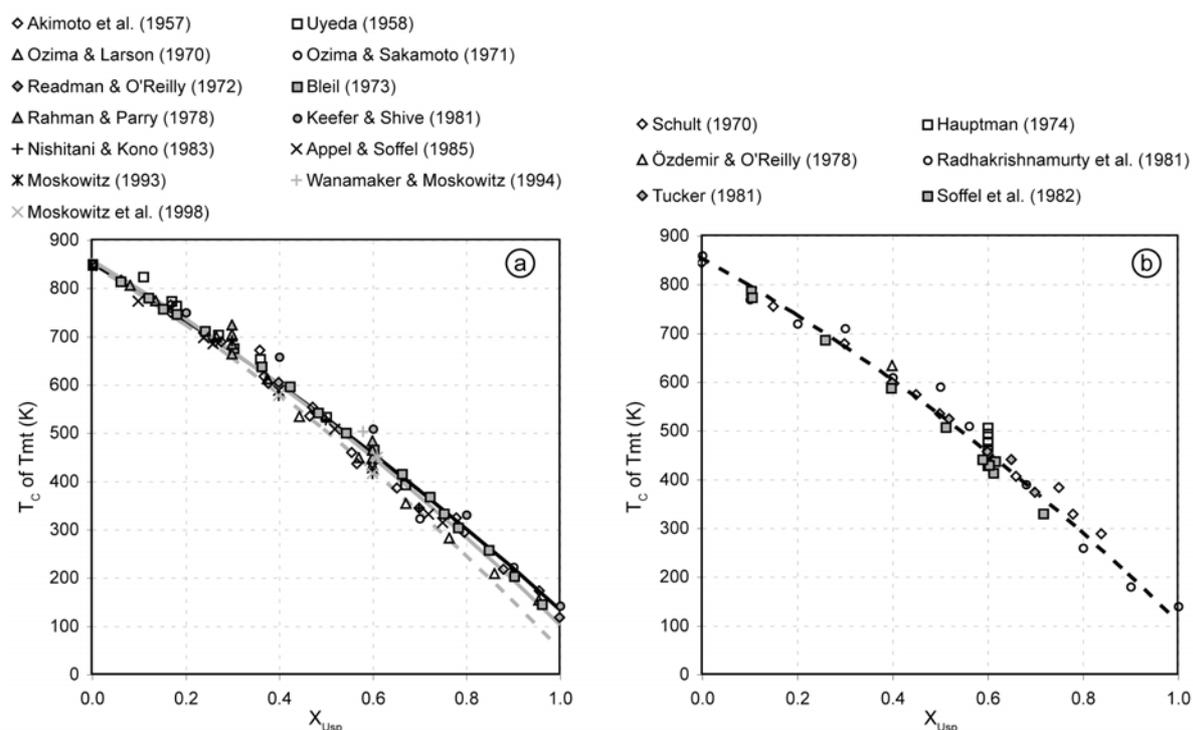


Abbildung 3.1: Literaturdaten über die Abhängigkeit der  $T_C$  der Tmt von deren chemischen Zusammensetzung im Fe-Ti-O System ( $X_{Usp}$  = Molenbruch des Endglieds Ulvöspinell). (a)  $T_C$ , bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven. Durchgezogene Kurven: Regressionskurven nach Bleil & Petersen (1982): schwarz = Reg1, grau = Reg2 (siehe Tab. 3.1), graue gestrichelte Kurve: Regressionskurve von Hunt et al. (1995). (b)  $T_C$ , bestimmt aus  $\chi(T)$ -Kurven, schwarz gestrichelte Kurve: in dieser Arbeit erstellte Regressionskurve aus den in Tabelle 3.1 angegebenen Datensätzen unter  $\chi(T)$ -Reg.

Tabelle 3.1: Berechnete Regressionskurven zweiten Grades von verschiedenen Autoren und deren zu Grunde liegenden Datensätze, die Regressionskurve  $\chi(T)$ -Reg wurde in dieser Arbeit, basierend auf den in der Tabelle aufgeführten Datensätzen, berechnet.

equation	based on data from
Bleil & Petersen (1982) Reg1 $T_C(K) = 851 - 567X_{Usp} - 150X_{Usp}^2$	Akimoto et al. (1957)
Bleil & Petersen (1982) Reg2 $T_C(K) = 856 - 567X_{Usp} - 186X_{Usp}^2$	Akimoto et al. (1957), Ueyda (1958), Ozima & Larson (1970), Bleil (1973, 1976)
Hunt et al. (1995) $T_C(K) = 848 - 582.7X_{Usp} - 213.3X_{Usp}^2$	Uyeda (1958), Akimoto (1962), Ozima & Larson (1970), Robins (1972), Schmidbauer & Readman (1982), Nishitani & Kono (1983)
$\chi(T)$ -Reg $T_C(K) = 852.5 - 539.5X_{Usp} - 204.5X_{Usp}^2$	Schult (1970), Hauptman (1974), Özdemir & O'Reilly (1978), Radhakrishnamurty et al. (1981), Tucker (1981), Soffel et al. (1982)

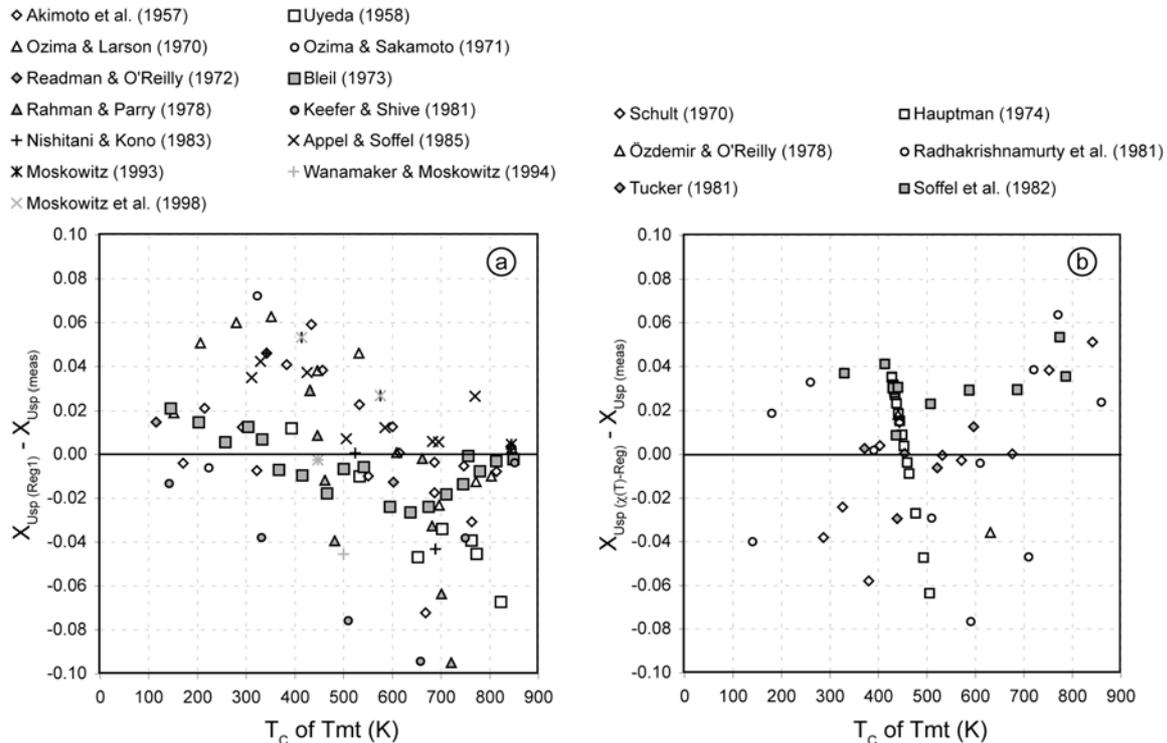


Abbildung 3.2: Differenz zwischen einer berechneten chemischen Zusammensetzung ( $X_{Usp} (Reg1)$  bzw.  $X_{Usp} (\chi(T)-Reg)$ ), ermittelt aus den Regressionsfunktionen nach Bleil & Petersen (1982) Reg1 (a) bzw.  $\chi(T)-Reg$  (b) anhand der gemessenen  $T_C$  der Tmt und den von den Autoren bestimmten  $X_{Usp} (meas)$  der Tmt. (a) Literaturdaten, bei denen die  $T_C$  aus  $M_s(T)$ -Kurven bestimmt wurde (b) Literaturdaten, bei denen die  $T_C$  aus  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt wurde.

Die in der Literatur vorhandenen Datensätze für das Fe-Ti-O System zeigen zwar alle eine negative Korrelation zwischen  $T_C$  und dem Molenbruch des Endgliedes Ulvöspinell ( $X_{Usp}$ ), im Vergleich der Datensätze untereinander ist allerdings eine starke Streuung erkennbar. Diese Streuung erlaubt nur eine recht ungenaue Abschätzung von  $X_{Usp}$  mit einem Fehler von  $\pm 0.10$  (Abb. 3.2) und kann mehrere Ursachen besitzen. Die chemische Charakterisierung und die Phasenbeziehungen der Proben wurden bei einigen Arbeiten unzureichend beschrieben. Anstatt die Mineralchemie mit einer Mikrosonde zu ermitteln, wurde der Chemismus des Tmt mittels XPD bestimmt (Akimoto et al., 1957; Uyeda, 1958; Ozima & Larson, 1970; Ozima & Sakamoto, 1971; Readman & O'Reilly, 1972; Hauptman, 1974; Rahman & Parry, 1978; Moskowitz, 1980; Keefer & Shive, 1981; Radhakrishnamurty et al., 1981; Nishitani & Kono, 1983; Brown & O'Reilly, 1999). Im Fe-Ti-O System kann es bei einmalig gesinterten, einphasigen Tmt-Syntheseprodukten zur Bildung von Ti-

reichen Rändern und Fe-reichen Kernen kommen (Sauerzapf, 2006). Eine solche chemische Inhomogenität kann mit der XPD nicht quantitativ erfasst werden. Ein geringer Anteil (< 5 Vol%) weiterer Mineralphasen (z.B.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ ) ist ebenfalls mit der XPD nicht nachweisbar. In beiden Fällen kann es zu einer Abweichung vom Pauschalchemismus des Tmt kommen, der wiederum die  $T_C$  des Tmt direkt beeinflusst.

Ein wichtiger methodischer Aspekt, die Prüfung der Abhängigkeit der  $T_C$  von den Messmethoden, wurde in früheren Arbeiten, bei denen die  $T_C$  von Tmt aus  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt und damit eine Abschätzung der chemischen Zusammensetzung der Mineralphasen vorgenommen wurde, nicht berücksichtigt. Die Mehrheit der in der Literatur vorhandenen  $T_C$ -Werte für synthetische Tmt wurde aus  $M_s(T)$ -Kurven bestimmt (Abb. 3.1 a). Deutsch et al. (1981) zeigten, dass die  $T_C$  eines synthetischen Tmt mit der Zusammensetzung von  $X_{\text{Usp}} = 0.6$  unabhängig davon ist, ob die  $T_C$  aus einer  $M_s(T)$ -Kurve oder aus einer  $\chi(T)$ -Kurve bestimmt wurde. Rahman & Parry (1978) stellten dagegen einen Unterschied zwischen den  $T_C$ , bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven und  $\chi(T)$ -Kurven von  $\pm 5$  °C für Tmt mit  $X_{\text{Usp}} = 0.4$  und  $0.6$  fest. Beim Betrachten der Regressionsfunktionen in Abbildung 3.1, erkennt man, dass die Regressionen zwar im Bereich von  $0.0 < X_{\text{Usp}} < 0.4$  gut übereinstimmen, im Intervall von  $0.4 < X_{\text{Usp}} < 1.0$  aber stark voneinander abweichen. Die Regressionskurve von Bleil & Petersen (1982) Reg1 und die Regressionskurve von Hunt et al. (1995) weisen beim Ulvöspinellendglied einen Unterschied von 80 K auf. Die Regressionskurve  $\chi$ -Reg ähnelt dem Kurvenverlauf der Regression von Bleil & Petersen (1982) Reg2. Bei Ti-reichen Tmt weichen die beiden Kurven aber auch bis zu 30 K von der Regressionskurve von Bleil & Petersen (1982) Reg1 ab, d.h. die für eine konkrete Zusammensetzung ( $X_{\text{Usp}} = 0.4$  oder  $0.6$ ) von Deutsch et al. (1981) und Rahman & Parry (1978) nachgewiesenen geringen Unterschiede zwischen den  $T_C$ , bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven und aus  $\chi(T)$ -Kurven, gelten vermutlich nicht über die gesamte Mischkristallreihe der Tmt.

Einige Arbeiten untersuchten den Einfluss der Hochtemperaturunstöchiometrie ( $T > 1275$  °C) von Tmt auf deren  $T_C$  (Hauptman, 1974; Rahman & Parry, 1978;

Moskowitz, 1987; Wanamaker & Moskowitz, 1994). Die Kationfehlstellenkonzentration nimmt bei einem gegebenen Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis der Tmt, ausgenommen bei Ti-reichen Tmt, mit fallender Temperatur und fallender Sauerstoffugazität ab (Aragon & McCallister, 1982; Senderov et al., 1993; Aggarwal and Dieckmann, 2002; Lattard et al., 2005). Hauptman (1974), Rahman & Parry (1978), Moskowitz (1987) und Wanamaker & Moskowitz (1994) konnten nachweisen, dass mit steigender Kationfehlstellenkonzentration die  $T_C$  der Tmt bei einem konstanten Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis steigen. Aufgrund dessen sollte der Parameter der Kationfehlstellenkonzentration ebenfalls in die Betrachtung einer Abhängigkeit der  $T_C$  von  $X_{Usp}$  mit einbezogen werden.

Ein weiterer Faktor, von dem die  $T_C$  der Tmt abhängen kann, ist die Kationverteilung in der Tmt Struktur. In der Literatur gibt es viele gegensätzliche Meinungen in Bezug auf die Kationverteilung von Tmt und deren Temperaturabhängigkeit (Akimoto, 1954; Néel, 1955; Chevallier et al., 1955; O'Reilly & Banerjee, 1965; Stephenson, 1969; Bleil, 1976; Trestman-Matts et al., 1983; Wechsler et al., 1984; O'Neill & Navrotsky, 1984). Außerdem stellt sich die Frage, ob der Gleichgewichtszustand der Kationverteilung, der sich bei Hochtemperatursynthesen einstellt, abschreckbar ist und ob sich diese abgeschreckte Kationverteilung nicht während der magnetischen Messungen bei Temperaturen bis 700 °C ändert. Akimoto et al. (1957), O'Reilly & Banerjee (1965) und Stephenson (1969) behaupteten, dass die Kationverteilung in abgeschreckten Tmt von der Synthesetemperatur abhängig ist. Im Gegensatz dazu stellten Wechsler et al. (1984) und O'Donovan & O'Reilly (1980) keine Änderungen in den Gitterkonstanten und/oder den magnetischen Eigenschaften von Titanomagnetiten fest, die von unterschiedlichen Temperaturen abgeschreckt wurden. Die Kinetik der Elektronendiffusion im Tmt bei hohen Temperaturen ist so hoch, dass es unmöglich ist, den Gleichgewichtszustand der Kationverteilung bei hohen Synthesetemperaturen abzuschrecken (Jensen & Shive, 1973).

Die Kationverteilung bei Tmt ist vermutlich von der Kationfehlstellenkonzentration abhängig (Wanamaker & Moskowitz, 1994). Tmt mit

intermediärer Zusammensetzung ( $X_{\text{Usp}} = 0.6$ ) besitzen bei höherer Kationfehlstellenkonzentration eine ungeordnetere Kationverteilung. Dies kann die Unterschiede in den früheren Kationmodellen erklären (Wanamaker & Moskowitz, 1994).

In diesem Kapitel wird eine Kalibrierungskurve der Abhängigkeit der  $T_C$  synthetischer Tmt von deren chemischen Zusammensetzung im Fe-Ti-O System vorgestellt. Als Basis hierfür dienten temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen, aus denen die  $T_C$  bestimmt wurde. Um den Einfluss der Hochtemperatur-unstöchiometrie auf die magnetischen Eigenschaften der Tmt feststellen zu können, wurden zwei Paragenesen (Tmt in Paragenese mit Wüstit (Wus) und Tmt in Paragenese mit Ilmenit-Hämatit ( $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ )) bei 1300 °C unter subsolidus Bedingungen synthetisiert. Wie bereits von früheren Studien bekannt ist (Taylor, 1964; Dieckmann, 1982; Aragon & McCallister, 1982; Senderov et al., 1993; Lattard, 1995; Aggarwal & Dieckmann, 2002), weisen Tmt in Paragenese mit  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  die größte Kationfehlstellenkonzentration auf. Tmt in Paragenese mit Wus, synthetisiert bei 1300 °C, besitzen einen Kationüberschuss. Einphasige Tmt wurden aufgrund der Vergleichbarkeit zu früheren Arbeiten ebenfalls bei 1300 °C synthetisiert. Da die Bildungstemperatur von natürlichen Tmt in Basalten bei niedrigeren Temperaturen als 1300 °C liegt, wurden Tmt+ $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  Paragenesen auch bei 1100 °C synthetisiert.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Homogenität der synthetischen Tmt gelegt. In einigen Fällen wurden allerdings chemische Heterogenitäten der Mineralphasen oder der gesamten Probe beobachtet. Welche Auswirkungen diese Heterogenitäten auf die magnetischen Eigenschaften der Tmt haben, soll in diesem Kapitel ebenfalls aufgezeigt werden.

Um eventuelle methodische Aspekte bei der Bestimmung der  $T_C$  von Tmt ausschließen oder erkennen zu können, ist ein Vergleich der  $T_C$ , bestimmt aus  $\chi(T)$ -Kurven und  $M_s(T)$ -Kurven, vorgenommen worden.

## 3.2 Beschreibung der Syntheseprodukte

### 3.2.1 Allgemeine Beschreibung

Alle Syntheseprodukte sind polykristalline, equigranulare Aggregate mit Korngrößen zwischen 10 bis 50  $\mu\text{m}$  (Abb. 3.3). Der überwiegende Teil der Synthesen besteht aus zwei koexistierenden Oxidphasen, Tmt+Ilm<sub>ss</sub> oder Tmt+Wus (Tab. 3.2 und Abb. 3.4), es wurden aber auch einphasige Tmt bei 1300 °C synthetisiert.

### 3.2.2 Chemische Zusammensetzung homogener Mineralphasen

Außer Wüstit, welcher kleine Tmt-Entmischungen aufweist (Abb. 3.3 d), die während des Abschrecksvorgangs entstehen (Simons & Woermann, 1978; Senderov et al., 1993), zeigen die im Ofen abgeschreckten Proben keine chemischen oder textuellen Änderungen während des Abschreckens. Die großen Tmt-Kristalle von der Tmt+Ilm<sub>ss</sub>- bzw. der Tmt+Wus-Paragenese sind chemisch homogen und zeigen verteilt über die gesamte Probe keine Variation in ihrem Chemismus. Die maximalen Standardabweichungen der einzelnen Elemente der Tmt betragen: 0.008 pfu für Ti<sup>4+</sup>, 0.016 pfu für Fe<sup>3+</sup> und 0.008 pfu für Fe<sup>2+</sup> (Tab 3.2). Für die Rekalibrierung der Abhängigkeit zwischen der T<sub>C</sub> und X<sub>Usp</sub> wurden nur Daten aus solchen chemisch homogenen Proben verwendet.

Die Synthesebedingungen, die chemische Zusammensetzung der synthetischen Tmt und die T<sub>C</sub>, bestimmt aus  $\chi(T)$ -Kurven und M<sub>s</sub>(T)-Kurven, sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die chemische Zusammensetzung der synthetischen Tmt lag im Intervall von  $0.084 < X_{Usp} < 1.032$ . Zwei Tmt, die bei niedrigen Sauerstoffugazitäten synthetisiert wurden, besitzen ein  $X_{Usp} > 1.0$ , bedingt durch einen geringen Ti<sup>3+</sup>-Gehalt der Tmt und die Berechnung des X<sub>Usp</sub> ( $X_{Usp} = 3Ti_{tot}/(Ti_{tot}+Fe_{tot})$ ).

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

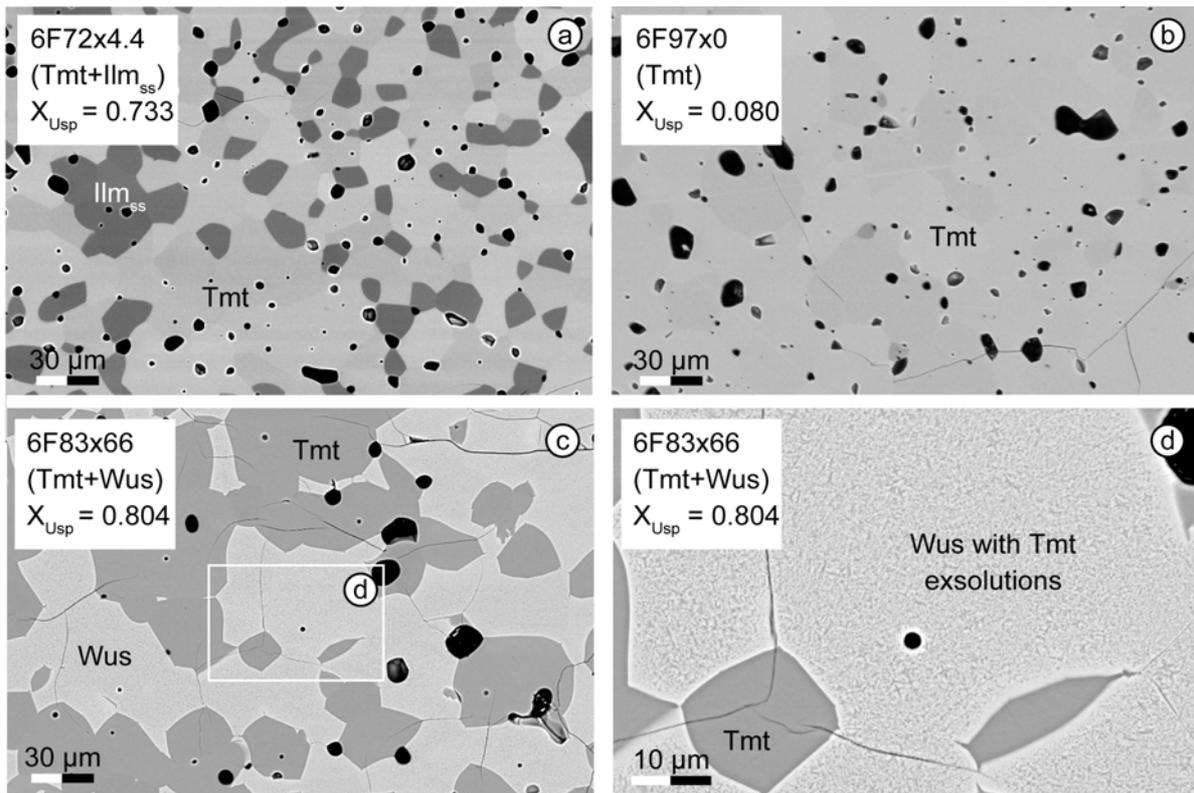


Abbildung 3.3: BSE-Bilder einiger Produkte von Synthesen bei 1300 °C. (a) Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenese, Tmt: hellgrau, Ilm<sub>ss</sub>: dunkelgrau, Poren: schwarz. (b) einphasiger Tmt, Poren: schwarz, die leichten Unterschiede in den Grautönen weisen auf unterschiedliche Orientierung der Tmt-Kristalle hin. (c) Tmt+Wus-Paragenese, Tmt: dunkelgrau, Wus: hellgrau, Poren: schwarz, weißes Rechteck ist vergrößert in (d) dargestellt. (d) Tmt+Wus-Paragenese, erkennbar die feinen Tmt-Entmischungen im Wus, Tmt: dunkelgrau, Wus: hellgrau, Poren: schwarz.

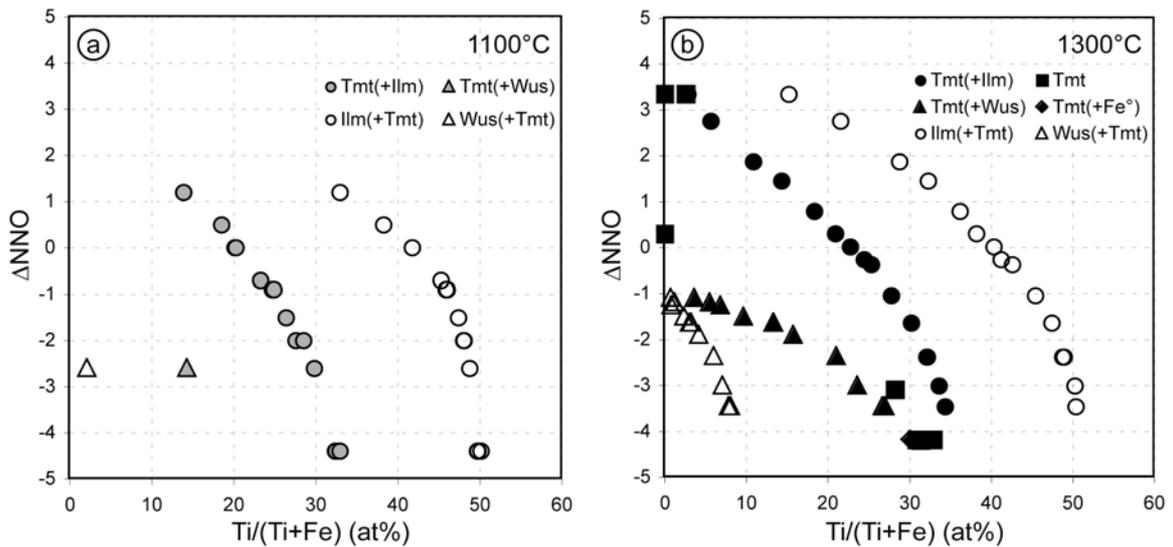


Abbildung 3.4: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Tmt und der koexistierenden Mineralphasen (Ilm<sub>ss</sub>, Wus oder Fe<sup>e</sup>) in Abhängigkeit der normalisierten Sauerstoffugazität „ $\Delta NNO$ “ ( $\Delta NNO = \log fO_2(\text{Synthese}) - \log fO_2(\text{NNO-Puffer})$ ). (a) Proben, die bei 1100 °C synthetisiert wurden. (b) Proben, die bei 1300 °C synthetisiert wurden. Ungenauigkeit von  $\Delta NNO$  und Ti/(Ti+Fe) liegt in der Größenordnung der Symbole.

Tabelle 3.2: Synthesebedingungen, chemische Zusammensetzungen und  $T_C$  der in dieser Arbeit synthetisierten Tmt.

Sample ID	Bulk Ti/(Ti+Fe) (at.%)				Synthesis conditions				Tmt chemistry				$T_C$ from $\chi(T)$ -curves <sup>h</sup>					
	T (°C)	t (hours)	Buffer <sup>a</sup> or CO % <sup>b</sup>	log $f_{O_2}$	$\Delta NNO^d$	vol.% Tmt <sup>e</sup>		$Ti^{4+}$		$Fe^{3+}$		$Fe^{2+}$		$M_s(T)$		$1/\chi$		Grommé
						phases	mean	$\sigma$	mean	$\sigma$	mean	$\sigma$	heating	cooling	heating	cooling	heating	
6F92x0	8.0	1300	25	0.0	-3.4	3.3	Tmt+ilm	62 (2)	0.084 (2)	1.828 (4)	1.086 (2)	830	831	831	838*	838	846	
6F92x0.15b	8.0	1300	22	0.2	-3.9	2.8	Tmt+ilm	89 (3)	0.169 (2)	1.657 (4)	1.171 (2)	778	772	784	779	786	780	
6F80x0.5a	20.0	1300	40	0.5	-4.8	1.9	Tmt+ilm	59 (6)	0.327 (5)	1.348 (9)	1.326 (5)	675	689	676	693*	682	698	
6F80x0.75b	20.0	1300	24	0.7	-5.2	1.4	Tmt+ilm	79 (2)	0.429 (4)	1.142 (9)	1.429 (4)	586	620	590	628	594	636	
6F76x0.75b	23.5	1300	24	0.7	-5.2	1.4	Tmt+ilm	61 (6)	0.429 (4)	1.140 (7)	1.431 (4)	586	622	593	629	596	640	
6F72x1.5	28.0	1302	24	1.5	-5.9	0.8	Tmt+ilm	58 (3)	0.551 (4)	0.898 (8)	1.551 (4)	520	486	522	486	524	492?	
6F69x1.5	31.0	1302	24	1.5	-5.9	0.8	Tmt+ilm	23 (11)	0.551 (4)	0.898 (8)	1.551 (4)	483	524	490	524*	492	558*	
6F72x2.4	28.0	1299	25	2.4	-6.4	0.3	Tmt+ilm	79 (3)	0.628 (3)	0.745 (7)	1.628 (3)	445	415	442	419	447*	462	
6F76x3.4	24.0	1299	47	3.4	-6.7	0.0	Tmt+ilm	95	0.682 (5)	0.636 (10)	1.682 (5)	398	365	389	371	395*	402	
6F72x4.4	28.0	1300	20	4.4	-7.0	-0.3	Tmt+ilm	78 (5)	0.733 (4)	0.535 (8)	1.733 (4)	349	319	334	342	326	350	
F72 (f) 6	27.6	1300	22	5.8	-7.1	-0.4	Tmt+ilm	93	0.760 (6)	0.481 (11)	1.760 (6)	302	315	311*	325	312	328	
6F67x8	33.0	1300	44	8.0	-7.4	-0.7	Tmt+ilm	65	0.806 (4)	0.387 (7)	1.806 (4)	262	263	263	270	270?		
6F63x8	37.0	1300	44	8.0	-7.4	-0.7	Tmt+ilm	35 (1)	0.810 (7)	0.380 (13)	1.810 (7)	265	265	265	270?			
MF1300-8	31.0	1300	24	8.2	-7.7	-1.0	Tmt+ilm	66 (6)	0.833 (5)	0.334 (10)	1.833 (5)	235	237	237	238	238		
6F57x18	43.3	1301	24	18.0	-8.3	-1.6	Tmt+ilm	30 (6)	0.906 (4)	0.188 (8)	1.906 (4)	187	187	187	193	193		
6F63x34	37.0	1300	28	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+ilm	78 (3)	0.963 (3)	0.075 (6)	1.963 (3)	145	148	147	149*	149	150	
6F57x34	43.3	1300	28	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+ilm	35 (6)	0.965 (3)	0.070 (5)	1.965 (3)	147	148	148	152	152		
6IT60x49**	40.0	1300	24	49.0	-9.7	-3.0	Tmt+ilm	45 (4)	0.992 (4)	0.000 (0)	1.992 (4)	128	129	129	132	132		
6F57x66***	43.3	1299	18	66.0	-10.2	-3.5	Tmt+ilm	48 (3)	0.984 (4)	0.000 (0)	1.974 (4)	109	109	109	114	114		
6F100x0	0.0	1300	25	0.0	-3.4	3.3	Tmt	100	0.000 (0)	2.000 (1)	1.000 (0)	865	866	866	869	869		
6F100x2.4	0.0	1300	45	2.4	-6.4	0.3	Tmt	100	0.000 (0)	2.000 (1)	1.000 (0)	851	864	865	879	868	880	
6F97x0	3.0	1300	25	0.0	-3.4	3.3	Tmt	100	0.080 (2)	1.841 (3)	1.080 (2)	824	823	832	850*	836	850	
6F72qx71	28.0	1299	25	71.0	-10.4	-3.1	Tmt	100	0.849 (5)	0.303 (10)	1.849 (5)	200	204*	204*	205	205		
6F69x81	31.0	1300	25	81.0	-10.9	-4.2	Tmt	100	0.928 (6)	0.144 (12)	1.928 (6)	144	145	145	148	148		
6F69x81.5	31.0	1299	51	81.5	-10.9	-4.2	Tmt	100	0.942 (8)	0.117 (16)	1.942 (8)	139	140	140	146	146		
8F68x81	32.0	1300	25	81.0	-10.9	-4.2	Tmt	100	0.959 (3)	0.083 (7)	1.958 (3)	128	130	130	135	135		
6F67x81	33.0	1300	25	81.0	-10.9	-4.2	Tmt	100	0.989 (3)	0.023 (7)	1.988 (3)	117	118	118	120	120		
6F97x10	3.0	1300	26	10.0	-7.7	-1.1	Tmt+Wus	75	0.111 (1)	1.778 (3)	1.111 (1)	787	792	787*	792*	794*	806*	
6F97x11	3.0	1300	28	11.0	-7.8	-1.2	Tmt+Wus	39	0.167 (2)	1.666 (5)	1.167 (2)	751	753	760	760*	760*	768*	
6F97x12	3.0	1300	23	12.0	-7.9	-1.3	Tmt+Wus	56 (5)	0.208 (2)	1.584 (4)	1.208 (2)	726	729	726*	729*	730*	736*	
6F92x14	8.0	1300	23	14.0	-8.1	-1.5	Tmt+Wus	76	0.291 (3)	1.418 (5)	1.291 (3)	661	668	664*	671*	669	675*	
6F92x18	8.0	1300	52	18.0	-8.3	-1.6	Tmt+Wus	46	0.401 (3)	1.197 (6)	1.401 (3)	585	586	586	595*	594	600*	
6IT90x18	10.0	1300	52	18.0	-8.3	-1.6	Tmt+Wus	67	0.403 (2)	1.195 (4)	1.403 (2)	582	591	586	592*	592	597*	

Fortsetzung Tabelle 3.2:

Sample ID	Bulk				Synthesis conditions				Tmt chemistry				T <sub>c</sub> from χ(T)-curves <sup>h</sup>						
	Ti/(Ti+Fe)		t	Buffer <sup>a</sup> or CO % <sup>b</sup>	log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	ΔNNO <sup>d</sup>	phases	vol. % Tmt		Ti <sup>4+</sup>		Fe <sup>3+</sup>		Fe <sup>2+</sup>		M <sub>s</sub> (T)	1/χ		Grommé
	(at.%)	T (°C)						(hours)	mean	σ	mean	σ	mean	σ	mean		σ	heating	
6F90x23.5	10.0	1300	22	23.5	-8.6	-1.9	Tmt+Wvus	60 (5)	0.476 (3)	1.049 (7)	1.476 (3)	0.476	524	529	524	529	528	536	
6F80x34	20.0	1300	20	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+Wvus	81 (5)	0.633 (4)	0.735 (9)	1.633 (4)	0.633	384	400	386	400	389	414*	
6F83ax34	17.0	1300	20	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+Wvus	75 (5)	0.633 (4)	0.734 (8)	1.633 (4)	0.633	388	401	397	407	400	410	
6F83ax49	17.0	1300	24	49.0	-9.7	-3.0	Tmt+Wvus	62 (9)	0.711 (4)	0.579 (7)	1.711 (4)	0.711	319	329	324	332	326	340*	
6F83x66	17.0	1300	25	66.0	-10.2	-3.5	Tmt+Wvus	42 (11)	0.804 (4)	0.392 (7)	1.804 (4)	0.804	239	242	240	241	254	260	
6F76x66	23.5	1300	25	66.0	-10.2	-3.5	Tmt+Wvus	67 (1)	0.812 (3)	0.376 (6)	1.812 (3)	0.812	235	238*	238*	241	248	248	
6F80x81	20.0	1300	25	81.0	-10.9	-4.2	Tmt+Fe <sup>e</sup>	81 (4)	0.905 (8)	0.190 (15)	1.905 (8)	0.905	158	158	158	158	162	162	
F76 (c) 3	23.5	1100	72	1.3	-7.7	1.2	Tmt+ilm	52 (6)	0.416 (8)	1.168 (15)	1.416 (8)	0.416	606	629	593	640*	604	688	
3F69x1.25	31.0	1101	144	1.3	-8.4	0.5	Tmt+ilm	41 (2)	0.556 (3)	0.889 (6)	1.556 (3)	0.556	470	506*	474	506*	476	558	
3F69Qe	31.0	1098	120	NNO	-8.9	0.0	Tmt+ilm	36 (1)	0.604 (5)	0.792 (9)	1.604 (5)	0.604	439	450	443	462*	445	468	
3F76Qe	24.0	1098	93	NNO	-8.9	0.0	Tmt+ilm	86 (3)	0.607 (6)	0.787 (11)	1.607 (6)	0.607	423	443	427*	446*	432	456	
F63 (f) 3	37.0	1100	120	FMQ	-9.7	-0.7	Tmt+ilm	71 (1)	0.698 (6)	0.604 (11)	1.698 (6)	0.698	368	344	345	373*	354	388	
F69 (x) 3	31.0	1104	72	5.5	-9.8	-0.9	Tmt+ilm	85 (3)	0.741 (6)	0.519 (13)	1.741 (6)	0.741	303	303	303	303	307	307	
F72 (x) 3	28.0	1104	72	5.5	-9.8	-0.9	Tmt+ilm	48 (3)	0.746 (5)	0.508 (11)	1.746 (5)	0.746	300	303	303	303	303	303	
F63 (g) 3	37.0	1100	93	Co/CoO	-10.4	-1.5	Tmt+ilm	56 (2)	0.791 (7)	0.418 (15)	1.791 (7)	0.791	260	263	263	263	264	264	
3P69WIM	37.0	1100	144	WM	-11.0	-2.0	Tmt+ilm	66 (5)	0.826 (4)	0.348 (7)	1.826 (4)	0.826	217	218	218	218	226	226	
3F63x16.5	37.0	1100	135	16.5	-10.9	-2.0	Tmt+ilm	47 (2)	0.856 (5)	0.289 (11)	1.856 (5)	0.856	206	208	208	208	209	209	
3F63x30	37.0	1100	96	30	-11.5	-2.6	Tmt+ilm	82 (2)	0.894 (8)	0.211 (15)	1.894 (8)	0.894	170	172	172	172	173	173	
3P63IW	37.0	1100	144	IW	-13.3	-4.4	Tmt+ilm	66 (2)	0.971 (4)	0.057 (8)	1.971 (4)	0.971	122	122	122	122	123	123	
3IT60IW	40.0	1100	153	IW	-13.3	-4.4	Tmt+ilm	55 (4)	0.974 (5)	0.052 (10)	1.974 (5)	0.974	118	118	118	118	119	119	
MF1100-13	43.5	1100	120	IW	-13.3	-4.4	Tmt+ilm	36 (4)	0.989 (3)	0.024 (6)	1.989 (3)	0.989	116	117	117	117	118	118	
3F92x30	8.0	1100	177	30	-11.5	-2.6	Tmt+Wvus	38 (3)	0.431 (4)	1.137 (7)	1.431 (4)	0.431	544	557	544	557*	550	564	

<sup>a</sup> Abkürzungen der verwendeten Puffer: FMQ: Fayalit-Magnetit-Quarz; IW: Eisen-Wüstit; MW: Magnetit-Wüstit; NNO: Nickel-Nickeloxid; CoCoO: Cobalt-Cobaltoxid

<sup>b</sup> vol% von CO in der CO/CO<sub>2</sub>-Gas Mischung

<sup>c</sup> log fO<sub>2</sub>-Werte: bestimmt mit Hilfe einer EMK-Zelle oder von Puffer-Werten

<sup>d</sup> ΔNNO = log fO<sub>2</sub>(Experiment) - log fO<sub>2</sub>(NNO-Puffer); Werte für NNO-Puffer nach O'Neill & Powmceby (1993)

<sup>e</sup> Durchschnittswert und Standardabweichung von 10 EMS Analysen

<sup>f</sup> X<sub>usp</sub> = 3Ti/(Ti+Fe) (at%)

<sup>g</sup> T<sub>c</sub> bestimmt aus χ(T)-Kurven vom Aufheiz- (heating) und Abkühlpfad (cooling). T<sub>c</sub> bestimmt von χ(T)-Kurven, die mit KLY2 aufgenommen wurden sind kursiv

<sup>h</sup> T<sub>c</sub> bestimmt aus χ(T)-Kurven oder von Kurven mit runden Peaks (Kap. 3.3.2)

\*\* Tmt mit geringen Ti<sup>3+</sup>-Gehalt (Ti<sup>3+</sup> = 0.016 pfu), in der Tabelle ist nur der Ti<sup>4+</sup>-Gehalt angegeben

\*\*\* Tmt mit geringen Ti<sup>3+</sup>-Gehalt (Ti<sup>3+</sup> = 0.042 pfu), in der Tabelle ist nur der Ti<sup>4+</sup>-Gehalt angegeben

### 3.2.3 Chemische Inhomogenitäten

Bei einigen Syntheseprodukten wurden chemische Inhomogenitäten der Mineralphasen festgestellt. Dies lag in erster Linie an der Syntheseprozedur. So wurde ein Teil der Synthesen, die im Gasmischofen synthetisiert wurden, nicht im Ofen abgeschreckt. Beim Abschreckvorgang wurde die Gasmischung ausgeschaltet und die Probe außerhalb des Ofens in Wasser abgeschreckt (externes Abschrecken). Dabei kommt die immer noch über 800 °C heiße Probe für einige Sekunden mit atmosphärischem Sauerstoff in Kontakt. Am Randbereich solcher Proben sind Entmischungen in Form von sehr feinen Lamellen von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in Tmt oder Pseudobrookit ( $\text{Psb}_{\text{ss}}$ ) in  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  (Abb. 3.5 a) zu erkennen (Lattard et al., 2005, 2006; Sauerzapf, 2006). Die Entmischungen entstehen bei der Oxidation der Probe (Buddington & Lindsley, 1964), während diese mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Kontakt kommt. Die chemischen Zusammensetzungen der Tmt-Kristalle, welche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen aufweisen, sind Fe-reicher als die Tmt-Kristalle ohne  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungen (Abb. 3.5). Die Oxidationserscheinungen können sowohl in einphasigen, als auch in zweiphasigen Proben auftreten. Sie sind allerdings nur am Randbereich der Probe oder an Rissen, welche Kontakt zu dem umgebenden Gas beim Abschreckvorgang hatten, zu erkennen (Lattard et al., 2005; Sauerzapf, 2006). Der Bereich der Probe, der durch Oxidation verändert wurde, beschränkt sich auf eine Zone von 30 bis 50  $\mu\text{m}$  am Rand und macht somit nur wenige Prozent des Gesamtvolumens der Probe aus. Trotz des geringen Volumenanteils des Fe-reichen Tmt werden die magnetischen Eigenschaften solcher Proben verändert (Kap. 3.3.6).

In früheren Arbeiten, bei denen Tmt synthetisiert wurden, wurden solche Oxidationsentmischungen nicht beschrieben, da oftmals auf eine Charakterisierung der Probe mittels Rasterelektronenmikroskop verzichtet wurde oder diese nicht möglich war. Anhand der Beschreibung der Syntheseprozedur ist allerdings davon auszugehen, dass die Syntheseprodukte ebenfalls Oxidationsentmischungen am Rand aufweisen dürften.

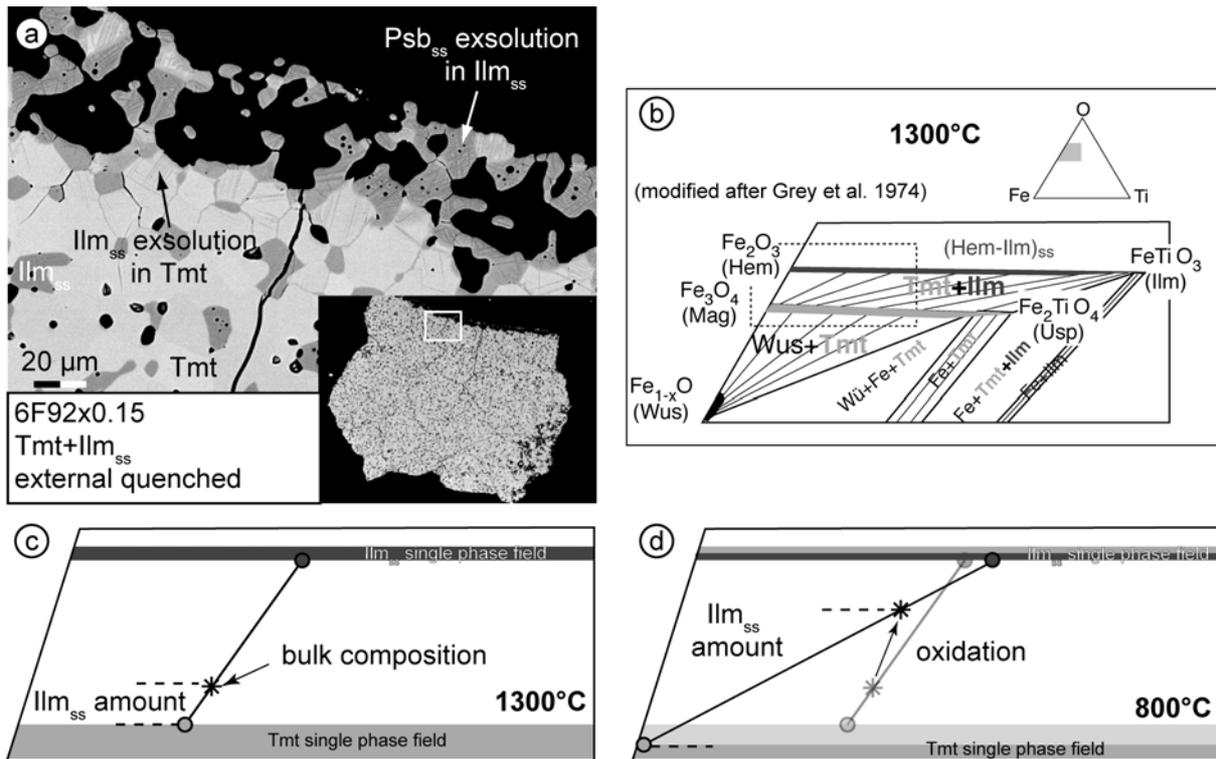


Abbildung 3.5: Entstehung von Entmischungslamellen durch Oxidation. (a) BSE-Bild der zweiphasigen Probe 6F92x0.15, die Probe wurde außerhalb des Ofens abgeschreckt. Tmt: hellgrau, Ilm<sub>ss</sub>: grau, Psb<sub>ss</sub>: dunkelgrau, es sind Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungen im Tmt und Psb<sub>ss</sub>-Entmischungen im Ilm<sub>ss</sub> am Rand der Probe zu erkennen. (b) Phasendiagramm der Fe-Ti-Oxide modifiziert nach Grey et al. (1974), bei 1300 °C, gestrichelter Kasten, ist in (c) und (d) vergrößert dargestellt. (c) Phasenbeziehung zwischen Tmt und Ilm<sub>ss</sub> bei 1300 °C, Tmt: hellgrau, Ilm<sub>ss</sub>: dunkelgrau, durchgezogene Linie: Konode, Stern: Ausgangszusammensetzung der Probe. (d) Phasenbeziehung zwischen Tmt und Ilm<sub>ss</sub> bei 1300 °C und bei einer Oxidation bei 800 °C.

Eine weitere Art von chemischen Inhomogenitäten wurde bei einphasigen Tmt-Proben festgestellt. Die Proben wurden im Gasmischofen synthetisiert und im Ofen abgeschreckt. Bei Untersuchungen an der Elektronenmikrosonde zeigten diese Proben in einem Randbereich von bis zu 200 μm ein ansteigendes Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis (Lattard et al., 2006; Sauerzapf, 2006; Abb. 3.6). Im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung weist der Kernbereich der Probe ein leicht erniedrigtes Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis auf. Die Bildung der chemischen Heterogenitäten sind durch Diffusion von Ti zum Probenrand und Fe zum Probeninneren während der Synthesen verursacht und von der Wahl der Ausgangsmischung abhängig (Sauerzapf, 2006; Langner, 2007). Die chemischen Heterogenitäten können durch einen zweiten Sintervorgang minimiert werden (vgl. Bleil, 1971; Sauerzapf, 2006). Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass die Proben auch nach einem zweiten Sintern immer noch solche chemischen Heterogenitäten aufweisen, dass diese mit

magnetischen Messungen nachgewiesen werden können (Kap. 3.3.6). Nach Kakol et al. (1991) ist es sehr schwierig, eine einheitliche Ti-Verteilung in den synthetischen Tmt zu erhalten. Sorgfältige Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde, ob die einphasigen Tmt chemisch homogen sind, erweisen sich daher als zwingend notwendig. In der Literatur haben allerdings nur vereinzelte Autoren derartige Untersuchungen beschrieben (Moskowitz, 1987; Kakol et al., 1991; Wanamaker & Moskowitz, 1994). Es ist davon auszugehen, dass einige der in den früheren Arbeiten verwendeten einphasigen Tmt höchstwahrscheinlich chemische Inhomogenitäten aufwiesen.

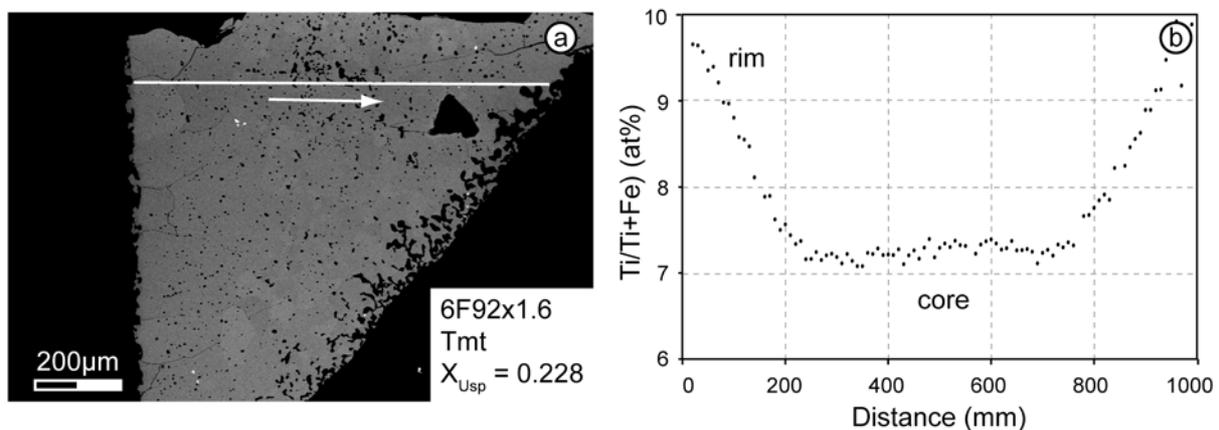


Abbildung 3.6: Chemische Inhomogenität einer einphasigen Probe (6F92x1.6). (a) BSE Bild eines Probenstückes mit eingezeichnetem Profil vom linken Rand der Probe zum rechten Rand. (b) Variation des Ti/(Ti+Fe)-Verhältnisses entlang eines mit der EMS gemessenen Profils.

### 3.3 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

#### 3.3.1 Form der $\chi(T)$ -Kurven bei verschiedenen $X_{Usp}$

Mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung der Tmt können 4  $\chi(T)$ -Kurventypen unterschieden werden. Die Form der  $\chi(T)$ -Kurven ist deutlich vom magnetischen Signal der Tmt geprägt. Dies ist einerseits darin begründet, dass bei der Auswahl der Proben darauf geachtet wurde, dass der Tmt-Volumenanteil der Probe groß ist. Auf der anderen Seite weist der Tmt gegenüber dem  $Ilm_{ss}$  oder Wus auch deutlich höhere Suszeptibilitätswerte auf.

Ti-reiche Tmt mit Zusammensetzungen von  $X_{Usp} > 0.9$  zeigen eine flache Kurvenform mit nur einem scharfen symmetrischen Peak (Abb. 3.7 a). Bei Tmt+ $Ilm_{ss}$ -

Proben befindet sich der Tmt-Peak auf dem paramagnetischen Ast des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ . Der scharfe Abfall der Suszeptibilität nach Erreichen des Peakmaximums (Hopkinson-Peak) stellt den magnetischen Ordnungsübergang vom ferrimagnetischen zum paramagnetischen Zustand des Tmt dar ( $T_C$ ).

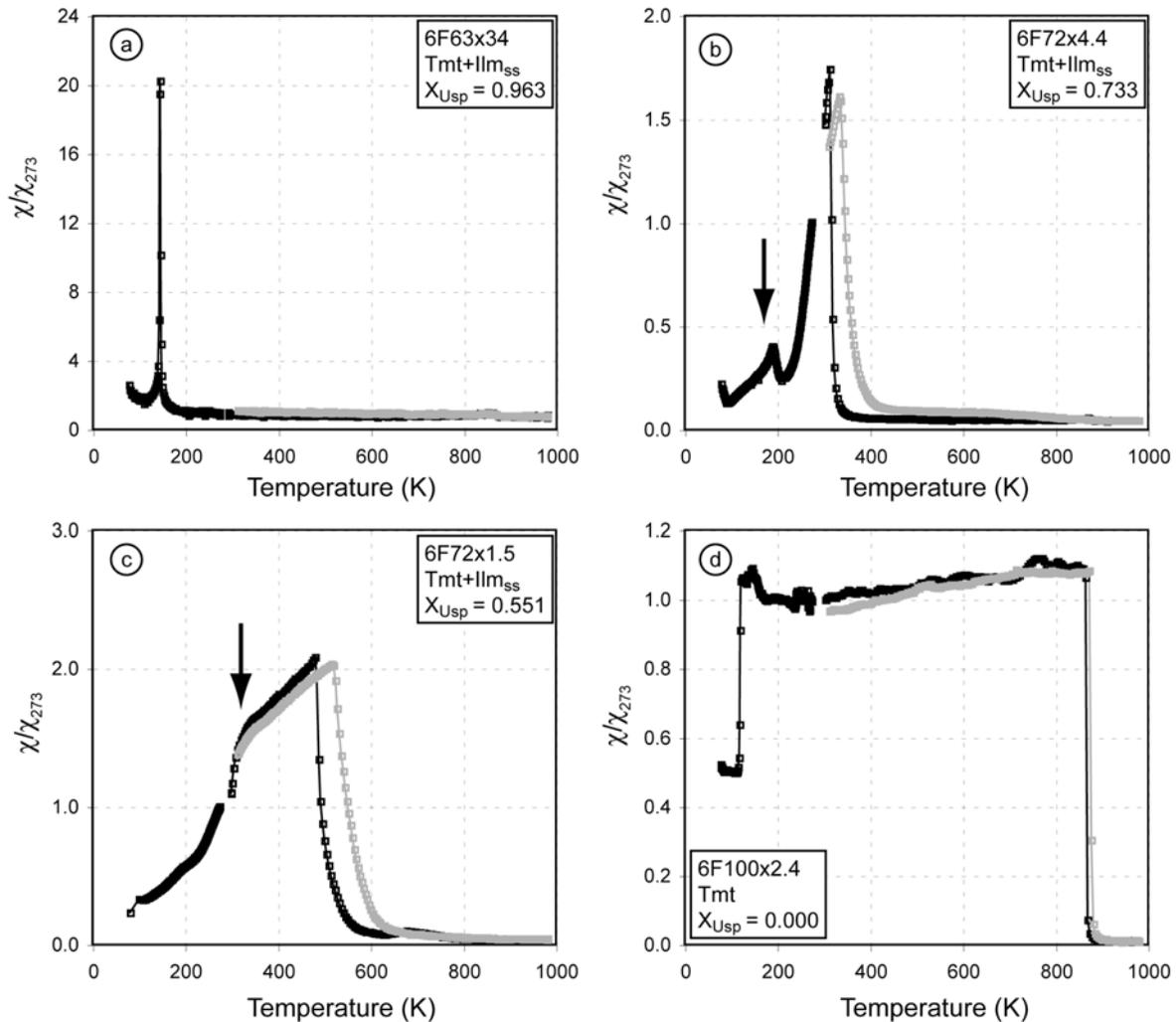


Abbildung 3.7: Beispiele für  $\chi(T)$ -Kurven Tmt-führender Proben. Die magnetische Suszeptibilität wurde auf den Wert bei Raumtemperatur normiert.  $X_{\text{USp}}$  nimmt von (a) nach (d) zu. Die schwarzen Kurven wurden während des Aufheizens, die grauen Kurven während des Abkühlens aufgenommen. Die in (b) und (c) vorhandenen Pfeile markieren die magnetischen Signale des mit Tmt in Paragenese stehenden  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ . Die Probennummern sind: (a) 6F63x34, (b) 6F72x4.4, (c) 6F72x1.5, (d) 6F100x2.4.

Mit fallendem  $X_{\text{USp}}$  nimmt die Asymmetrie des Tmt-Peaks zu (Abb. 3.7 b), die linke Flanke des Peaks erhält einen immer stärker werdenden konvexen Charakter. Der Peak verschiebt sich zu höheren Temperaturen ( $T_C$  der Tmt steigt). Proben, bei denen Tmt und  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  koexistieren und  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  eine Zusammensetzung von

$0.7 < X_{\text{Ilm}} < 0.85$  aufweist, kann das magnetische Signal des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  als Peak auf der linken Flanke des Tmt-Peaks erkannt werden (Pfeile Abb. 3.7 b und c). Die  $T_{\text{C}}$  des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  liegt bei dem oben angegebenen Zusammensetzungsintervall zwischen 170 und 330 K und fällt mit steigendem  $X_{\text{Ilm}}$  (siehe auch Kap. 5).

Im Zusammensetzungsbereich von  $0.1 < X_{\text{Usp}} < 0.6$  wird der Tmt-Peak immer breiter, bis die linke Flanke bei tiefen Temperaturen in einen konkav und bei höheren Temperaturen in einen linear ansteigenden Kurvenverlauf übergeht. Die rechte Flanke des Tmt-Peak zeigt im Vergleich zu den  $\chi(T)$ -Kurvenverläufen der Tmt mit  $X_{\text{Usp}} > 0.6$  einen geringeren Gradient in der Abnahme der Suszeptibilität.

Fe-reiche Tmt mit Zusammensetzungen nahe des Magnetit-Endgliedes ( $X_{\text{Usp}} < 0.1$ ) weisen in einem Temperaturintervall zwischen der Verwey-Temperatur ( $T_{\text{V}} = 120 \text{ K}$ ) und der  $T_{\text{C}}$  ( $T_{\text{C}} = 850 \text{ K}$ ) einen nahezu konstanten  $\chi$ -Wert auf (Abb. 3.7 d).

Die Abhängigkeit der  $\chi(T)$ -Kurvenverläufe der Tmt von dessen Chemismus wurde bereits in der Literatur ausführlich beschrieben (Radhakrishnamurty et al., 1981; Senanayake & McElhinny, 1981; Tucker, 1981; Clark & Schmidt, 1982; Soffel et al., 1982; Appel & Soffel, 1985; Radhakrishnamurty & Likhite, 1993; Moskowitz et al., 1998). Die theoretischen Arbeiten von Clark & Schmidt (1982) sowie Appel & Soffel (1985) zeigen, dass die  $\chi(T)$ -Kurvenform von zwei Größen abhängt, der magnetokristallinen Anisotropie und der Form-Anisotropie. Die magnetokristalline Anisotropie ist die Tendenz der magnetischen Momente der Atome sich in einer bevorzugten kristallographischen Orientierung im Kristall auszurichten. Die Richtung, in der die magnetokristalline Anisotropie-Energie am kleinsten ist, wird „easy direction“ genannt. Bei Körnern (Kristallen), die eine ungleichmäßige Ausdehnung aufweisen, zeigt die Magnetisierung die Tendenz, sich in Richtung der größten Ausdehnung zu orientieren. Dies wird als Form-Anisotropie bezeichnet. Je nachdem, welche der beiden Größen dominant ist, verändert sich die Form der  $\chi(T)$ -Kurve. So zeigen zum Beispiel single-domain Körner von Magnetit (Korngrößen  $< 0.1 \mu\text{m}$ ), bei denen die Form-Anisotropie gegenüber der magnetokristallinen Anisotropie dominiert, bei der Verwey-Temperatur keinen Peak in der  $\chi(T)$ -Kurve (z.B.

Radhakrishnamurty et al., 1981; Senanayake & McElhinny, 1981; Muxworthy, 1999). Magnetit mit multi-domain Körnern, bei denen die magnetokristalline Anisotropie gegenüber der Form-Anisotropie überwiegt, zeigen bei der Verwey-Temperatur einen Peak in der  $\chi(T)$ -Kurve (z.B. Deutsch et al., 1981; Radhakrishnamurty et al., 1981; Senanayake & McElhinny, 1981; Soffel et al., 1982; Moskowitz et al., 1998; Muxworthy, 1999). Nach Clark (1997) ist das Vorhandensein eines Peaks in der  $\chi(T)$ -Kurve bei der Verwey-Temperatur ein diagnostisches Mittel, um bei Magnetiten zwischen single-domain und multi-domain Körnern unterscheiden zu können. Die in dieser Arbeit gemessenen Proben mit der Zusammensetzung  $X_{Usp} = 0.0$  (6F100x0, 6F100x2.4) weisen jeweils einen Peak bei der Verwey-Temperatur auf, es handelt sich also um Magnetit mit multi-domain Körnern.

Clark & Schmidt (1982) berechneten den  $\chi(T)$ -Kurvenverlauf für chemisch homogene Tmt mit multi-domain und single-domain Körnern für Zusammensetzungen zwischen  $0 < X_{Usp} < 0.68$ . Im Vergleich der theoretischen  $\chi(T)$ -Kurven mit den in dieser Arbeit gemessenen, ist eine gute Übereinstimmung mit den multi-domain  $\chi(T)$ -Kurven von Clark & Schmidt (1982) festzustellen, d.h. der  $\chi(T)$ -Kurvenverlauf der gemessenen Tmt ist stark von der temperaturabhängigen magnetokristallinen Anisotropie dominiert. Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop bestätigen, dass die Korngröße der in dieser Arbeit synthetisierten Tmt (10 bis 50  $\mu\text{m}$ ) im multi-domain Bereich liegen.

#### **3.3.2 Bestimmung der Curie-Temperatur aus $\chi(T)$ -Messungen**

Die  $T_C$  ist als diejenige Temperatur definiert, bei der ein ferromagnetisches oder ferrimagnetisches Material seine magnetische Ordnung verliert und paramagnetisch wird. Beim Erreichen bzw. Überschreiten der  $T_C$  fällt die magnetische Suszeptibilität ab (z.B. Deutsch et al., 1981).

In einigen Literaturarbeiten wurde die  $T_C$  mit der graphischen Methode von Grommé et al. (1969) aus  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt (z.B. Gonzales et al., 1997; Kontny et al., 2003; de Wall et al., 2004), obwohl die „Grommé-Methode“ für die Bestimmung der  $T_C$  aus  $M_s(T)$ -Kurven entwickelt wurde. Die Bestimmung der  $T_C$  nach dieser

Methode wird folgendermaßen vorgenommen: an die  $\chi(T)$ -Kurven werden zwei Tangenten angelegt, eine am starken Abfall der Suszeptibilität, eine andere am Untergrund bei höheren Temperaturen (Abb. 3.8 a). Der Schnittpunkt der beiden Tangenten, projiziert auf die Temperaturachse, ist die  $T_C$ .

Petrovsky & Kapicka (2005) erkannten, dass die mit der „Grommé-Methode“ an  $\chi(T)$ -Kurven bestimmten  $T_C$  überschätzt sind. Nach Petrovsky & Kapicka (2005) sinkt bei der  $T_C$  die magnetische Suszeptibilität nicht auf den Wert Null, vielmehr findet bei  $T_C$  ein Phasenübergang zweiter Ordnung mit einem kritischen Punkt statt, bei dem die magnetische Suszeptibilität theoretisch unendlich ist. Dementsprechend empfehlen Petrovsky & Kapicka (2005) für die  $T_C$  den Temperaturwert zu nehmen, bei dem die Suszeptibilität ihren maximalen Wert erreicht (Hopkinson Peak). In dieser Arbeit wird diese  $T_C$ -Abschätzmethode als „Peak-Methode“ bezeichnet (Abb. 3.8 a). In Fällen, in denen die  $\chi(T)$ -Kurven einen gerundeten Peak aufwiesen (z.B. Abb. 3.9 Ni- oder Fe<sup>o</sup>-Standard), wurde der Punkt der stärksten Abnahme der  $\chi$ -Werte als  $T_C$ -Wert angesehen. Da der Übergang von magnetisch geordnetem zu magnetisch ungeordnetem Zustand nicht bei einer diskreten Temperatur vollzogen ist, sondern sich über ein gewisses Temperaturintervall erstreckt, spiegelt die  $T_C$ -Abschätzung nach der „Peak-Methode“ von  $T_{mt}$ , die in der  $\chi(T)$ -Kurve einen rundlichen Peak aufweisen, nur die Temperatur wider, bei der das paramagnetische Verhalten der Probe zu dominieren beginnt.

Eine weitere graphische Methode, die  $T_C$  aus  $\chi(T)$ -Kurven zu bestimmen, ist die „ $1/\chi$ -Methode“. Oberhalb der  $T_C$  von ferromagnetischen und ferrimagnetischen Materialien wird die Suszeptibilität durch das Curie-Weiss Gesetz wie folgt beschrieben:

$$\chi_{(T>T_C)}(T) = \frac{C}{T - T_C}$$

wobei C die Curie Konstante ist. In einem  $1/\chi$  vs. T - Diagramm stellt ein lineares Verhalten (Kurvenanstieg  $C^{-1}$ ) den Beginn des paramagnetischen Verhaltens eines Materiales dar. Die Temperatur, an der die Linearität beginnt, kann als  $T_C$ -

Abschätzung genutzt werden (Abb. 3.8 b). Bei komplexen  $\chi(T)$ -Kurven ist die Bestimmung der  $T_C$  nach der „ $1/\chi$ -Methode“ oft nicht durchführbar, da der Beginn der Linearität im  $1/\chi$  vs.  $T$  - Diagramm nicht eindeutig bestimmt werden kann. Die  $T_C$  solcher Proben wurden in Tabelle 3.2 besonders hervorgehoben (Markierung mit einem Stern).

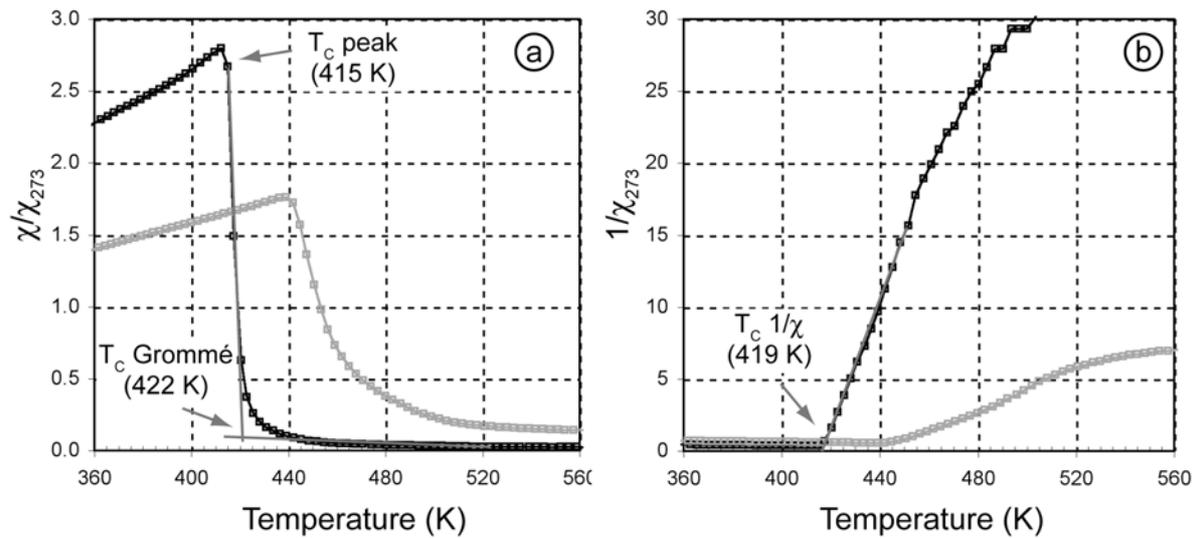


Abbildung 3.8: Unterschiedliche Bestimmungsmethoden der  $T_C$  am Beispiel der  $\chi(T)$ -Kurve einer Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenese mit  $X_{Usp} = 0.628$  (Probe 6F72x2.4) Aufheizkurven: schwarz, Abkühlkurven: grau, Quadrate: einzelne Messpunkte. (a) Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität normiert auf den Suszeptibilitätswert bei 273 K.  $T_C$ -Bestimmung: „Peak-Methode“ ( $T_C \text{ peak}$ ); „Grommé-Methode“ ( $T_C \text{ Grommé}$ ). (b) Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität,  $T_C$ -Bestimmung: „ $1/\chi$ -Methode“.

Um die einzelnen Bestimmungsmethoden zu testen, wurden mit der Kappabrücke KLY-4  $\chi(T)$ -Messungen an verschiedenen Standardsubstanzen ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^\circ$ , Ni) durchgeführt (Abb. 3.9 und Tab. 3.3). Die mit den verschiedenen Bestimmungsmethoden ermittelten  $T_C$  wurden mit den in der Literatur angegebenen  $T_C$  der Standards verglichen. Die  $T_C$ -Werte, bestimmt nach der „Grommé-Methode“ sind zu hoch. Besonders deutlich wurde dies bei der Messung der Standardsubstanz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}^\circ$ . Hier liegt der Unterschied der  $T_C$  bei 11 bzw. 25 K. Die besten Ergebnisse im Vergleich mit den Literaturdaten sind mit der „Peak-Methode“ erzielt worden. Die Abweichungen lagen im Bereich von 2 bis 6 K (Tab. 3.3). Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die  $T_C$  aus  $\chi(T)$ -Kurven mit Hilfe der „Peak-Methode“ bestimmt.

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

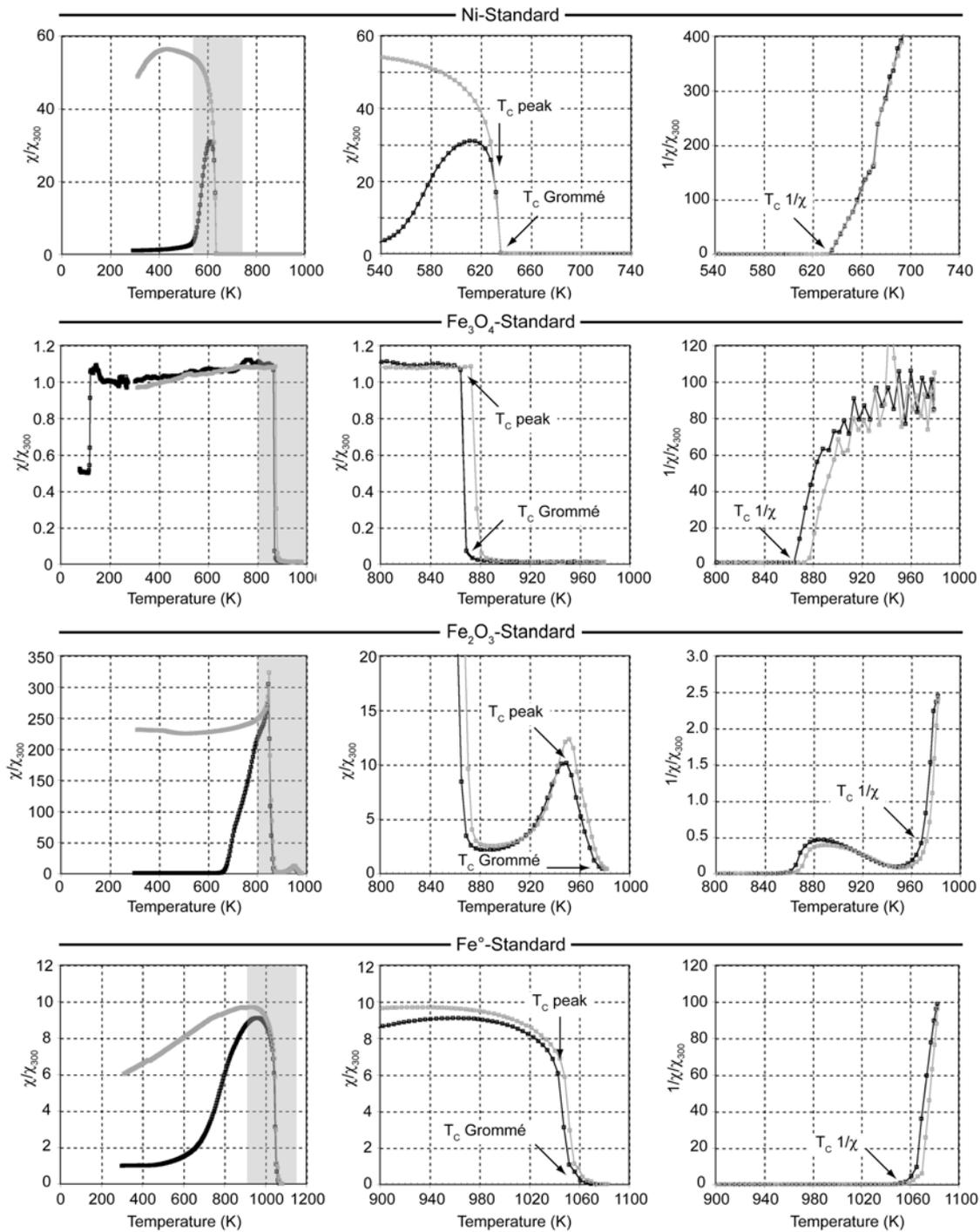


Abbildung 3.9:  $\chi(T)$ -Kurven von Standardmaterialien (Ni, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sup>°</sup>) im Temperaturbereich von 0 bis 1000 bzw. 1200 K, graue Temperaturintervalle sind in der mittleren Spalte vergrößert dargestellt. Diagramme in der rechten Spalte zeigen die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität. Aufheizkurven: schwarz, Abkühlkurven: grau. Die Pfeile symbolisieren die nach den unterschiedlichen Methoden bestimmten T<sub>c</sub>. Bei der  $\chi(T)$ -Messung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildete sich während der Messungen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Peak hoher Intensität bei 860 K). Die  $\chi(T)$ -Messungen von Ni und Fe<sup>°</sup> zeigen ebenfalls eine Irreversibilität, vermutlich begründet in einer Neustrukturierung der magnetischen Domains.

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

Tabelle 3.3: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten  $T_C$  aus  $\chi(T)$ -Kurven mit Hilfe der im Text beschriebenen Methoden („peak-“, „ $1/\chi$ -“, „Grommé-Methode“) mit Literaturdaten für einzelne Standardsubstanzen.

Substances	Literature values	Estimates from $\chi(T)$ -curves		
		peak	$1/\chi$	Grommé
Ni (99.998%) <sup>a</sup>	631 <sup>e</sup>	632	635	636
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (6F100x2.4) <sup>b</sup>	848-858 <sup>f</sup>	864	865	868
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.9%) <sup>c</sup>	948 <sup>g</sup>	950	968	973
Fe <sup>o</sup> (99.998%) <sup>d</sup>	1043 <sup>h</sup>	1043	1050	1052

<sup>a</sup> Ni: Ni-span von einem Ni-Stab (Firma Koch & Light)

<sup>b</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: einphasiger polykristalliner synthetischer Magnetit, synthetisiert aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver bei 1300 °C und  $\log fO_2 = -6.4$

<sup>c</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Pulver (Firma Alpha Products)

<sup>d</sup> Fe<sup>o</sup>: Fe-Span von einem Fe-Stab (Firma Koch & Light)

<sup>e</sup>  $T_C$ -Wert für Ni von: Carmichael (1973), Bloss (2000)

<sup>f</sup>  $T_C$ -Wert für Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> von: Hunt et al. (1995)

<sup>g</sup>  $T_C$ -Wert für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von: O'Reilly (1984), Soffel (1991), Evans & Heller (2003)

<sup>h</sup>  $T_C$ -Wert für Fe<sup>o</sup> von: Carmichael (1973), Bloss (2000)

#### 3.3.3 Curie-Temperatur als eine Funktion von $X_{Usp}$ , Synthese-Temperatur und Paragenese

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die  $T_C$ , die aus den Aufheizpfaden der  $\chi(T)$ -Kurven von synthetischen Titanomagnetiten im Fe–Ti–O System bestimmt wurden. Die  $T_C$  von Aufheiz- und Abkühlpfaden unterscheiden sich. Mögliche Interpretationen hierfür werden in Kapitel 3.3.5 diskutiert.

In früheren Studien konnte gezeigt werden, dass die  $T_C$  von synthetischen Tmt im Fe-Ti-O System mit steigendem  $X_{Usp}$  sinken (z.B. Akimoto, 1957; Uyeda, 1958; Ozima & Larson, 1970; Schult, 1970; Bleil, 1973; Özdemir & O'Reilly 1978; Keefer & Shive, 1981; Radhakrishnamurty et al., 1981; Soffel et al., 1982; Appel & Soffel, 1985) (Abb. 3.1 a und b und Tab. 3.1). Die  $T_C$  der synthetischen Tmt, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, zeigen ebenfalls diesen Trend. Die  $T_C$  nimmt mit steigendem  $X_{Usp}$  ab (Abb. 3.10 a und b).

Die Tmt, die in Paragenese mit Ilm<sub>ss</sub> stehen und bei 1300 °C synthetisiert wurden, weisen bei gleichem  $X_{Usp}$  wie Tmt in Paragenese mit Wüstit (Wus) um bis zu 37 K höhere  $T_C$  auf (Abb. 3.10). Anhand der Datenpunkte der Tmt+Ilm<sub>ss</sub>- und

Tmt+Wus-Messreihen konnte jeweils eine Regressionsfunktion ermittelt werden (Tab. 3.4). Um den Unterschied zwischen den  $T_C$  der Tmt von Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Proben und Tmt+Wus-Proben besser veranschaulichen zu können, wurde ein  $\Delta T_C$  definiert, das sich aus der Differenz der gemessenen  $T_C$  des Tmt und einer theoretischen  $T_C$  eines Tmt in Paragenese mit Wus bei gleichen  $X_{Usp}$  ergibt. Im Intervall von  $0.084 < X_{Usp} < 0.327$  nimmt  $\Delta T_C$  von 20 auf 37 K zu. Bei  $X_{Usp} > 0.327$  nimmt  $\Delta T_C$  nahezu kontinuierlich bis  $X_{Usp} = 0.733$  auf 12 K ab. Bei niedrigen Sauerstoffugazitäten (Zusammensetzungsbereich des Tmt  $0.9 < X_{Usp} < 1.0$ ) koexistiert der Tmt bei 1300 °C im Fe-Ti-O System nicht mehr mit Wus, sondern mit metallischem Eisen. Für diese Ti-reiche Zusammensetzung wurde nur eine Probe (6F80x81) synthetisiert. Es ist daher sehr schwierig, eine Aussage über  $\Delta T_C$  für  $X_{Usp} > 0.9$  zu treffen. Der Trend, dass Tmt im Gleichgewicht mit Ilm<sub>ss</sub> bei gleichen  $X_{Usp}$  höhere  $T_C$  aufweisen als einphasige Tmt oder Tmt koexistierend mit Fe<sup>0</sup>, ist allerdings auch hier feststellbar.

Tabelle 3.4: Koeffizienten der Regressionspolynome für die Korrelation zwischen  $T_C$  (K) und  $X_{Usp}$  von synthetischen Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System. Die  $T_C$  wurde aus  $\chi(T)$ -Kurven mit der „Peak-Methode“ bestimmt.

Typ	synth. temp. (K)	comp. range ( $X_{Usp}$ )	coex. oxide	$T_C = aX_{Usp}^2 + bX_{Usp} + c$			$X_{Usp} = uT_C^2 + vT_C + w$			$R^2$
				a	b	c	u	v	w	
1	1578	0.1 - 0.8	Ilm <sub>ss</sub>	-218.195	-608.713	887.008	-0.0000004	-0.000794	1.033357	0.999
2	1578	0.8 - 1.0	Ilm <sub>ss</sub>		-628.406	755.979		-0.001579	1.201158	0.993
3	1578	0.1 - 0.9	Wus	-154.449	-650.283	865.549	-0.0000003	-0.000953	1.053392	0.999
4	1378	0.4 - 0.8	Ilm <sub>ss</sub>	-222.712	-629.873	892.454	-0.0000003	-0.000856	1.029115	0.999
5	1378	0.8 - 1.0	Ilm <sub>ss</sub>		-662.873	766.905		-0.001494	1.154673	0.991

Die Tmt, die bei 1100 °C synthetisiert wurden und bei denen Tmt und Ilm<sub>ss</sub> miteinander koexistieren, zeigen niedrigere  $T_C$  als Tmt gleicher Paragenese, synthetisiert bei 1300 °C (Abb. 3.10 b). Die Tmt von Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Proben, die bei 1100 °C synthetisierten wurden, weisen höhere  $T_C$  auf als Tmt die mit Wus koexistieren und bei 1300 °C synthetisiert wurden. Für den Datensatz der 1100 °C-Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Proben wurde eine Regressionskurve ermittelt. Diese ist in Abbildung 3.10 dargestellt und in Tabelle 3.4 aufgelistet.

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

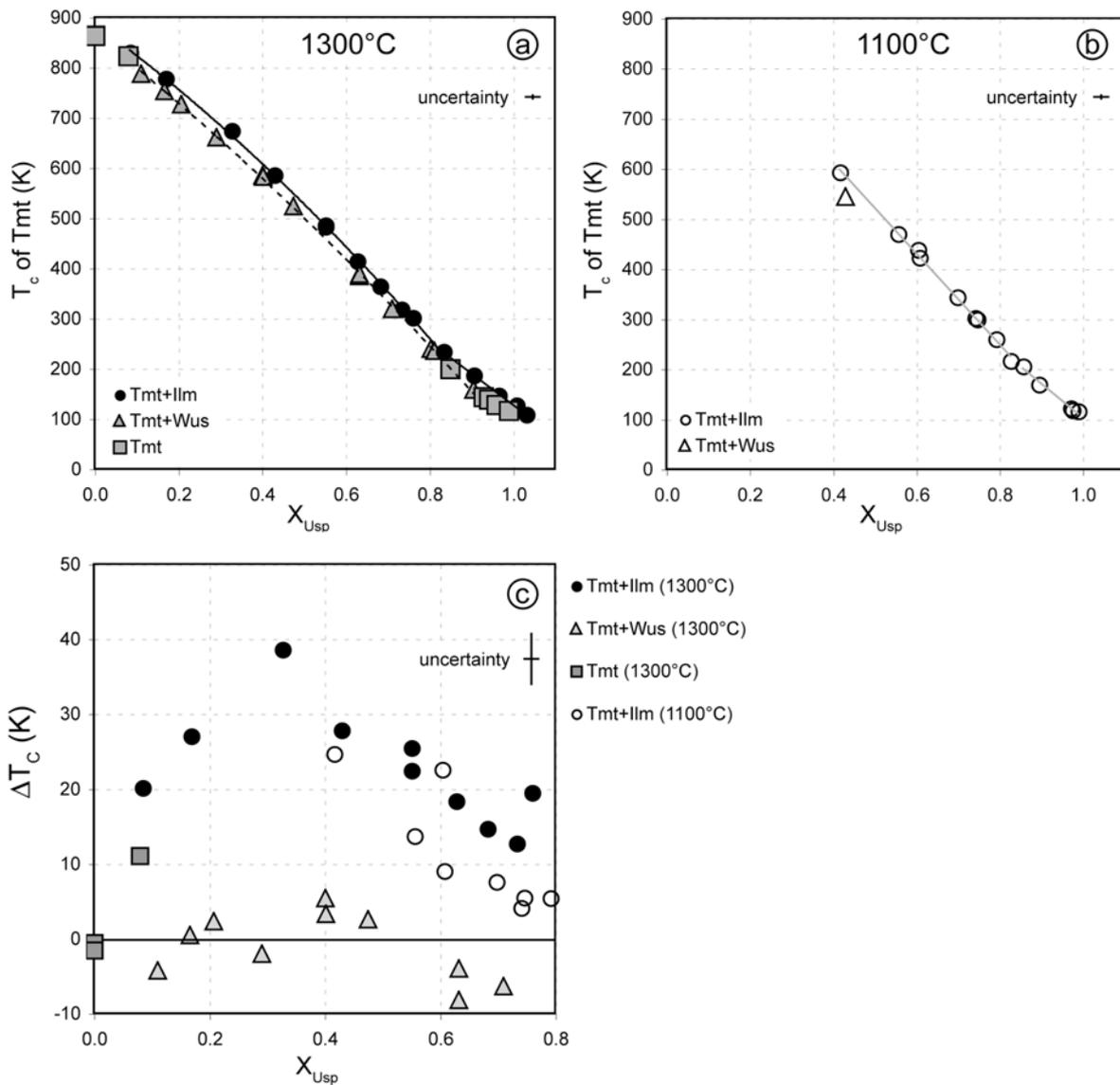


Abbildung 3.10:  $T_C$  von synthetischen Tmt im Fe-Ti-O System als Funktion der chemischen Zusammensetzung ( $X_{Usp}$ ), der Synthesetemperatur und der Paragenese.  $T_C$  wurde aus  $\chi(T)$ -Kurven mit der „Peak-Methode“ bestimmt. (a) Einzelne Datenpunkte und Regressionskurven der Tmt, die bei 1300 °C synthetisiert wurden. Schwarze durchgezogene Linien: Regressionskurve zweiter Ordnung für Tmt, koexistierend mit Ilm<sub>ss</sub> im Zusammensetzungsbereich  $0.1 < X_{Usp} < 0.8$ , sowie lineare Regression für Tmt, koexistierend mit Ilm<sub>ss</sub> im Zusammensetzungsbereich  $0.8 < X_{Usp} < 1.0$ . Gestrichelte Linie: Regressionskurve für Tmt, koexistierend mit Wus im Zusammensetzungsbereich  $0.1 < X_{Usp} < 0.9$ . (b) Einzelne Datenpunkte und Regressionskurven der Tmt, die bei 1100 °C synthetisiert wurden. Graue durchgezogene Linie: Regressionskurve zweiter Ordnung für Tmt, koexistierend mit Ilm<sub>ss</sub> im Zusammensetzungsbereich  $0.4 < X_{Usp} < 0.8$ , sowie lineare Regression für Tmt, koexistierend mit Ilm<sub>ss</sub> im Zusammensetzungsbereich  $0.8 < X_{Usp} < 1.0$ . (c) Plot von  $\Delta T_C$  vs.  $X_{Usp}$ , wobei  $\Delta T_C = T_C$  (Probe) -  $T_C$  (Regressionswert für Wüstit-führende Proben beim gleichen  $X_{Usp}$ ) ist.

Die Unterschiede in den  $T_C$  bei verschiedenen Paragenesen sind am wahrscheinlichsten auf die unterschiedliche Kationfehlstellenkonzentration der in den Proben enthaltenen Tmt zurückzuführen. Tmt, die mit Wus koexistieren, besitzen keine Kationfehlstellen, sie weisen sogar Kationüberschuss auf (Dieckmann, 1982; Aragón & McCallister, 1982). Tmt im Gleichgewicht mit  $Ilm_{ss}$  besitzen je nach Synthesetemperatur mehr (bei 1300 °C) oder weniger (bei 1100 °C) Kationfehlstellen (z.B. Aragón & McCallister, 1982; Senderov et al., 1993; Aggarwal & Dieckmann, 2002). Im Prinzip stimmen die hier aufgeführten Ergebnisse mit denen von Hauptman (1974) und Rahman & Parry (1978) überein. Die Autoren konnten für zwei bestimmte Zusammensetzungen synthetischer Tmt ( $X_{Usp} = 0.3$  und  $0.6$ ), welche bei 1275 °C und 1300 °C synthetisiert wurden, nachweisen, dass die  $T_C$  mit zunehmender Kationfehlstellenkonzentration zunimmt. In diesen Arbeiten sind Unterschiede in den  $T_C$  von bis zu 78 K festgestellt worden. Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit weisen nur einen Unterschied von max. 37 K auf (Abb. 3.10 c). Die Diskrepanz zwischen den publizierten und den hier dargestellten Ergebnissen, ist vermutlich darin begründet, dass Hauptman (1974) und Rahman & Parry (1978) geringe Anteile von  $Ilm_{ss}$  in ihren Proben nicht nachweisen konnten, weil sie zur Charakterisierung der Proben die XPD-Analytik verwendeten. Mit dieser Methode kann man Mineralphasen, die einen Mengenanteil von weniger als ca. 5 Vol% in der Probe aufweisen, nicht nachweisen. Im Vergleich mit den Ergebnissen von Lattard et al. (2005) ist zu erkennen, dass vier Proben von Hauptman (1974) bei den gegebenen Synthesebedingungen nicht im Einphasenfeld des Tmt liegen, sondern im Zweiphasenfeld von Tmt+ $Ilm_{ss}$  (Abb. 3.11 c). Diese Proben dürften einen kleinen Anteil von  $Ilm_{ss}$  aufweisen. Der koexistierende Tmt besitzt deshalb einen geringeren  $X_{Usp}$ -Wert als der von Hauptman (1974) angegebene ( $X_{Usp} = 0.6$ ) und damit eine höhere  $T_C$ . Einige der von Hauptman (1974) dargestellten  $\chi(T)$ -Kurven unterstreichen diese Hypothese. Sie zeigen eine Abnahme der  $\chi$ -Werte in mehreren unterschiedlichen Temperaturintervallen (stufenförmige  $\chi(T)$ -Kurve) nach dem Erreichen des maximalen  $\chi$ -wertes (Kurve 5 und 6 in Abb. 6 in Hauptman (1974)). Hauptman (1974) beschreibt, dass der Effekt der stufenförmigen  $\chi(T)$ -Kurve mit steigender Oxidation zunimmt. In einzelnen Fällen seiner Messungen können sogar

zwei  $T_C$  aus einer  $\chi(T)$ -Kurve abgeschätzt werden. Hauptman (1974) interpretiert dies als einen partiellen Ordnungs-Unordnungsübergang im Tmt, begründet diese Behauptung jedoch nicht weiter. Dieses Signal spricht aber eher für das Vorhandensein von zwei Tmt mit unterschiedlicher Zusammensetzung (siehe auch Kap. 3.3.6).

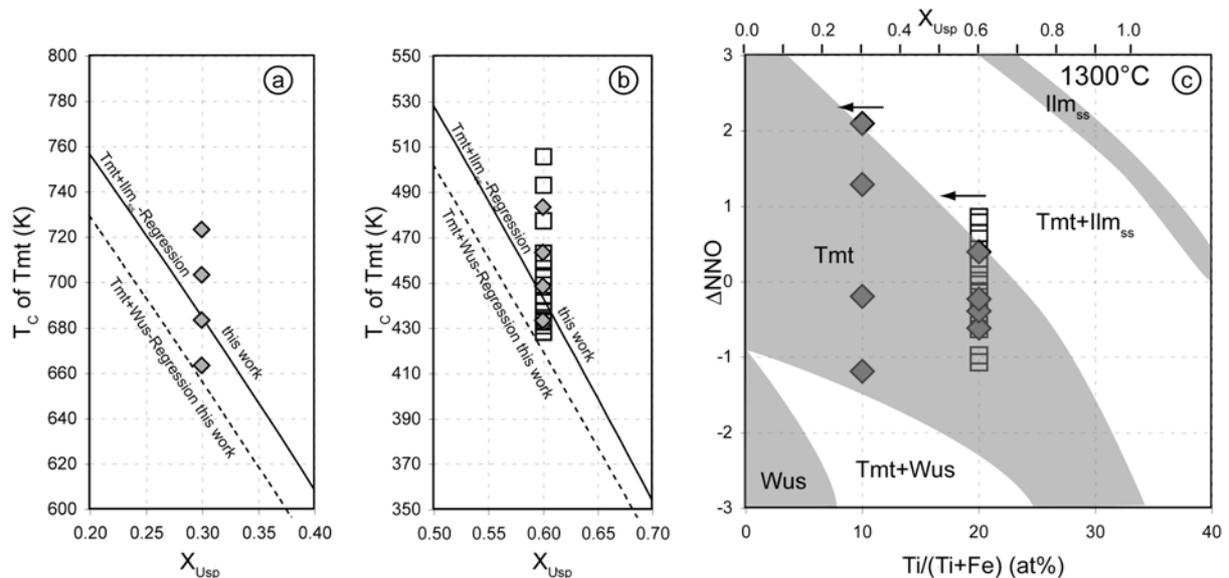


Abbildung 3.11: Vergleich der Daten von Hauptman (1974) (offene Quadrate) und Rahman & Parry (1978) (graue Rauten) mit den in dieser Arbeit ermittelten. (a, b)  $T_C$  einphasiger synthetischer Tmt mit  $X_{Usp} = 0.3$  (a) (Rahman & Parry, 1978) und  $X_{Usp} = 0.6$  (b) (Hauptman, 1974; Rahman & Parry, 1978), synthetisiert bei verschiedenen  $\log fO_2$ , durchgezogene Linie: Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Regressionskurve, gestrichelte Linie: Tmt+Wus-Regressionsfunktion der Synthesen bei 1300 °C dieser Arbeit. (c) Phasendiagramm des Fe-Ti-O Systems für 1300 °C als Funktion der Sauerstoffugazität in  $\Delta NNO$  ( $\Delta NNO = \log fO_2(\text{Synthese}) - \log fO_2(\text{Ni-NiO-Puffer})$ ) nach Lattard et al. (2005) mit den Daten von Hauptman (1974) und Rahman & Parry (1978).

Eine der Proben von Rahman & Parry (1978), welche bei 1300 °C synthetisiert wurde und eine Zusammensetzung von  $X_{Usp} = 0.3$  aufweisen sollte, liegt im Vergleich mit den Daten von Lattard et al. (2005) ebenfalls nicht im Einphasenfeld des Tmt (Abb. 3.11 c). Rahman & Parry (1978) erkannten in ihren thermomagnetischen Kurven vereinzelt das Vorhandensein einer Phase mit höherer  $T_C$ , wobei der maximale Anteil dieser Phase um 5 Vol% lag. Mit der XPD konnten sie allerdings keine weiteren Phasen, außer Tmt, in ihren Proben nachweisen. Es ist aber auch hier davon auszugehen, dass einzelne Proben keine einphasigen Tmt waren, sondern Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen mit Fe-reicheren Tmt als angenommen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den hier dargestellten Ergebnissen, dass die  $T_C$  der Tmt nicht nur vom  $X_{Usp}$  abhängig ist, sondern höchstwahrscheinlich auch von ihrer Kationfehlstellenkonzentration. Bei einem konstanten  $X_{Usp}$  besteht eine positive Korrelation zwischen Kationfehlstellenkonzentration und  $T_C$  der Tmt.

### **3.3.4 Abschätzung der Unstöchiometrie einphasiger Magnetite anhand ihrer Verwey-Temperatur**

Magnetit zeigt eine kristallographische Phasenumwandlung vom monoklinen Kristallsystem zum kubischen in einem Temperaturbereich von 110 bis 125 K. Die Temperatur, bei der diese Phasenumwandlung stattfindet, wird Verwey-Temperatur ( $T_V$ ) genannt (Verwey, 1939; Zou et al., 1990). Die Verwey-Temperatur wird in der Gesteinsmagnetik als eindeutiger Hinweis für ein Magnetit-führendes Gestein herangezogen. Die  $T_V$  ist gekennzeichnet durch ein Maximum in der spezifischen Wärmekapazität und einer abrupten Änderung der Koerzitivfeldstärke, der Remanenz und der magnetischen Suszeptibilität (Aragón et al., 1985; Aragón, 1992; Özdemir et al., 1993; Özdemir et al., 2002) sowie der elektrischen Leitfähigkeit (Verwey, 1939). Aragón et al. (1985), Kakol & Honig (1989) und Honig (1995) konnten nachweisen, dass die Verwey-Temperatur von der Unstöchiometrie des Magnetits abhängig ist (Abb. 3.12). Als ein Maß der Unstöchiometrie ist in der Literatur  $\delta$  zu finden ( $Fe_{3(1-\delta)}O_4$ ). Mit steigender Unstöchiometrie (steigendes  $\delta$ ) nimmt die  $T_V$  ab. Shepherd et al. (1985) konnten anhand von Messungen der Wärmekapazität nachweisen, dass bei der  $T_V$  eine Phasenumwandlung erster Ordnung für  $-0.0005 < \delta < 0.0039$  und eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung für  $\delta > 0.0039$  vorliegt. Beim Wert von  $\delta = 0.0039$  ( $\delta_c$ ) ist eine Unstetigkeit im  $T_V$  vs.  $\delta \cdot 10^{-2}$ -Diagramm zu erkennen (Abb. 3.12). Für die beiden  $\delta$ -Intervalle wurden in dieser Arbeit Regressionsgeraden berechnet (Abb. 3.12). Zur Bestimmung der Regressionsgeraden wurden die Daten von Kakol & Honig (1989) und Honig (1995) herangezogen.

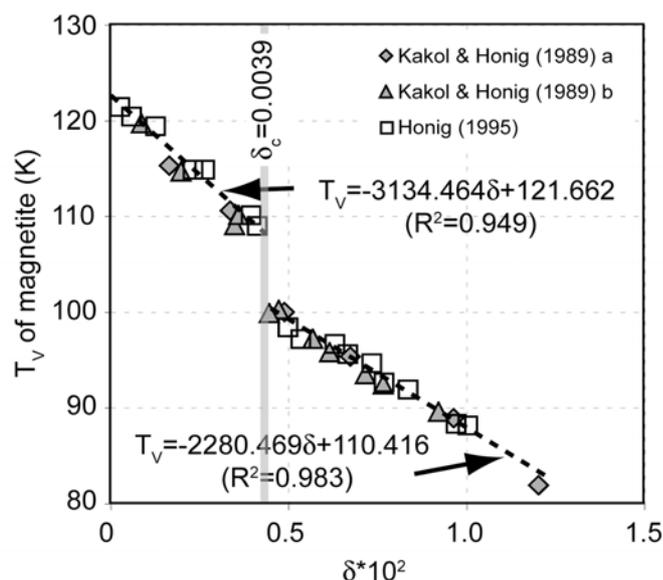


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der  $T_V$  von der Unstöchiometrie des Magnetits ( $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$ ), gestrichelte Linien: Regressionsgeraden in den Intervallen  $0.0 < \delta < 0.0039$  und  $\delta > 0.0039$ .

In dieser Arbeit wurden zwei polykristalline, reine Magnetite (Proben 6F100x0 und 6F100x2.4) durch Sintern von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulver bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  und Sauerstoffugazitäten von  $\log f\text{O}_2 = -3.4$  bzw.  $-6.4$  hergestellt. Bei Untersuchungen am REM war zu erkennen, dass die Korngröße der synthetischen Magnetite über  $20\text{ }\mu\text{m}$  liegt, die Proben weisen somit multi-domain Körner auf. Die  $\chi(T)$ -Kurven der beiden Proben sind in Abbildung 3.13 a dargestellt. Es sind keinerlei Hinweise auf Inhomogenitäten der Probe in den  $\chi(T)$ -Kurven zu erkennen (siehe Kap. 3.3.6). Der Magnetit der Probe 6F100x2.4 zeigt eine  $T_V$  von  $121\text{ K}$ , diese liegt im Vergleich zu dem Magnetit der Probe 6F100x0 um  $10\text{ K}$  höher (Abb. 3.13 b). Verwendet man die in Abbildung 3.12 angegebene Regressionsgerade (für  $0.0 < \delta < 0.0039$ ) zur Abschätzung der Unstöchiometrie, so ergibt sich für die Probe 6F100x0 ( $\log f\text{O}_2 = -3.4$ ) ein  $\delta \cdot 10^2$ -Wert von  $0.34$  gegenüber einem  $\delta \cdot 10^2$ -Wert von  $0.02$  der Probe 6F100x2.4 ( $\log f\text{O}_2 = -6.4$ ).

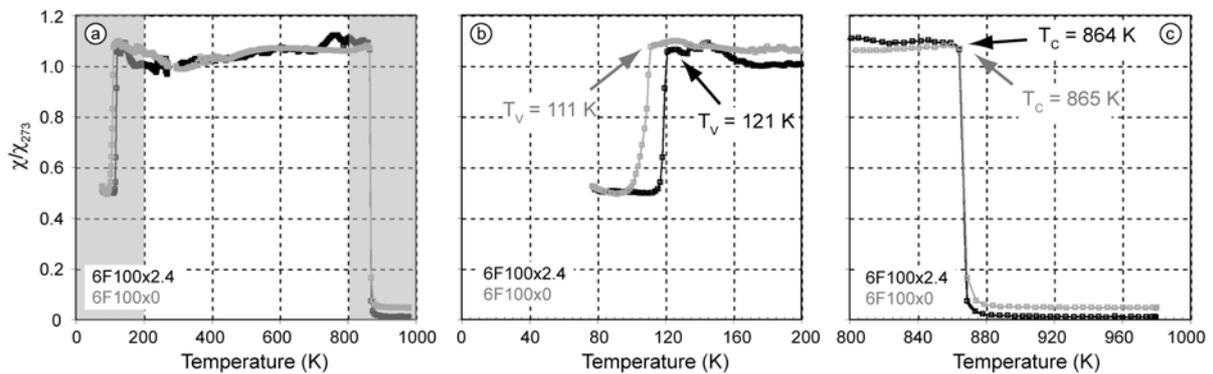


Abbildung 3.13:  $\chi(T)$ -Kurven von Magnetiten (grau:  $\log fO_2 = -3.4$ , Probe 6F100x0; schwarz:  $\log fO_2 = -6.4$ , Probe 6F100x2.4). Die magnetische Suszeptibilität wurde auf den Suszeptibilitätswert bei 273 K normiert. (b) und (c) sind die Vergrößerungen der Temperaturintervalle, die in (a) grau unterlegt sind.

Diese Daten lassen sich mit den Daten von Dieckmann (1982) und Senderov et al. (1993) vergleichen. Senderov et al. (1993) bestimmte die  $\delta$ -Werte von Magnetiten, die bei verschiedenen Sauerstoffugazitäten bei 1300 °C synthetisiert wurden, durch die Messung von Sauerstoff an der EMS, Dieckmann (1982) hingegen durch in-situ-Thermogravimetriemessungen. Die Probe 6F100x2.4 ist in guter Übereinstimmung mit den Daten von Dieckmann (1982) (Abb. 3.14). Die Probe 6F100x0 weist einen geringeren  $\delta \cdot 10^2$ -Wert gegenüber der bei der gleichen Sauerstoffugazität synthetisierten Probe von Dieckmann (1982) auf. Eventuell hat Dieckmann (1982) den  $\delta \cdot 10^2$ -Wert von Magnetit überschätzt oder die in-situ-Messungen von Dieckmann (1982) sind mit den Messungen an abgeschreckten Proben, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, nicht vergleichbar, da die Kationfehlstellenkonzentration von Magnetit bei hohen Temperaturen wahrscheinlich nicht abschreckbar ist.

Beim Vergleich der  $T_C$  beider Proben ist ein Unterschied von 1 K festzustellen (Abb. 3.13 c). Dieser Unterschied ist nicht signifikant und liegt im Fehlerbereich des Messsystems. Die Unstöchiometrie von Magnetit hat offensichtlich einen größeren Einfluss auf die  $T_V$  als auf die  $T_C$ . Ein möglicher Grund hierfür ist noch nicht bekannt und bedarf gesonderten Untersuchungen.

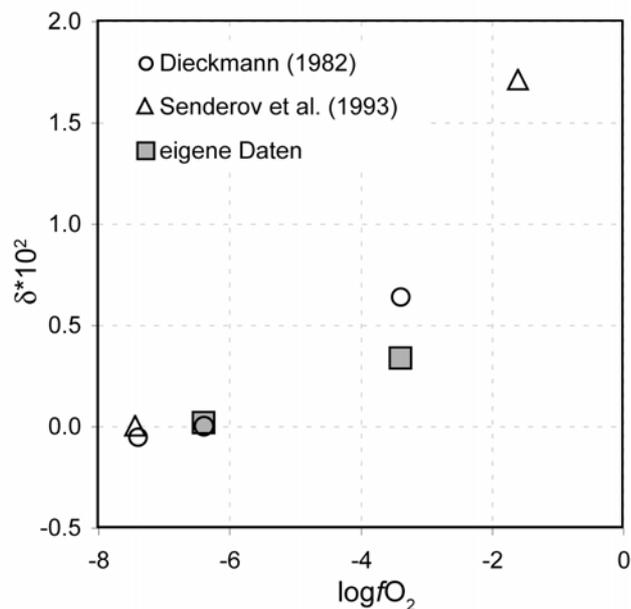


Abbildung 3.14:  $\delta \cdot 10^2$ -Wert von Magnetit synthetisiert, bei 1300 °C und verschiedenen Sauerstoffugazitäten, offene Symbole: Literaturdaten; graue Symbole: Daten aus dieser Arbeit.

Eine Abschätzung der Unstöchiometrie von Titanomagnetiten anhand der Bestimmung von  $T_V$  konnte mit  $\chi(T)$ -Messungen nicht vorgenommen werden, da die  $T_V$  stark vom Einbau von Fremdatomen abhängig (Honig, 1995) und bei einer Zusammensetzung von  $X_{Usp} > 0.2$  nur noch schwer in  $\chi(T)$ -Kurven nachzuweisen ist (Moskowitz et al., 1998).

#### 3.3.5 Nichtreversible Kurvenverläufe bei $\chi(T)$ -Messungen

Nahezu alle Tmt mit  $T_C$  oberhalb von Raumtemperatur zeigen in ihren  $\chi(T)$ -Kurven eine Irreversibilität, d.h. die Aufheiz- und Abkühlkurven, die während einer Messung aufgenommen wurden, sind nicht deckungsgleich. In den meisten Fällen ist die  $T_C$  der Aufheizkurve ( $T_{C(heating)}$ ) größer als die  $T_C$  der Abkühlkurve ( $T_{C(cooling)}$ ).

Die Differenz ( $\Delta T_{C(c-h)}$ ) zwischen  $T_{C(cooling)}$  und  $T_{C(heating)}$  ist nicht nur von der Zusammensetzung der Tmt abhängig, sondern auch von ihrer Synthesetemperatur und der Paragenese. Tmt in Paragenese mit Wus zeigt die geringste  $\Delta T_{C(c-h)}$  (Abb. 3.15). Proben dieser Paragenese weisen im Temperaturbereich des Suszeptibilitätsmaximums nahezu reversible  $\chi(T)$ -Kurven auf. Im Intervall

$0.0 < X_{\text{Usp}} < 0.4$  nimmt  $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$  zu. Die größten Unterschiede (max. 15 K) zwischen  $T_{\text{C(cooling)}}$  und  $T_{\text{C(heating)}}$  von Tmt+Wus-Synthesen sind in einem Zusammensetzungsbereich von  $0.4 < X_{\text{Usp}} < 0.6$  zu verzeichnen. Für Tmt mit  $X_{\text{Usp}} > 0.6$  nimmt  $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$  ab.

Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Proben, die bei 1300 °C synthetisiert wurden, zeigen die größte Irreversibilität (Abb. 3.15). Auch hier ist ein Ansteigen von  $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$  im Intervall  $0.0 < X_{\text{Usp}} < 0.5$  zu erkennen. Bei  $X_{\text{Usp}} = 0.55$  ist ein maximales  $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$  von 40 K feststellbar. Nach Erreichen dieses Maximums nimmt die  $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$  mit steigendem Ti-Gehalt der Titanomagnetite bis zu einem  $X_{\text{Usp}} = 1.0$  nahezu linear auf Null ab. Eine Besonderheit stellt ein Tmt mit einem  $X_{\text{Usp}} = 0.169$  (6F92x0.15b) dar, der einen negativen  $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$ -Wert zeigt ( $\Delta T_{\text{C(c-h)}} = -6$  K). Tmt in Koexistenz mit Ilm<sub>ss</sub>, die bei 1100 °C synthetisiert wurden, zeigen geringere  $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$ -Werte als die bei 1300 °C synthetisierten.

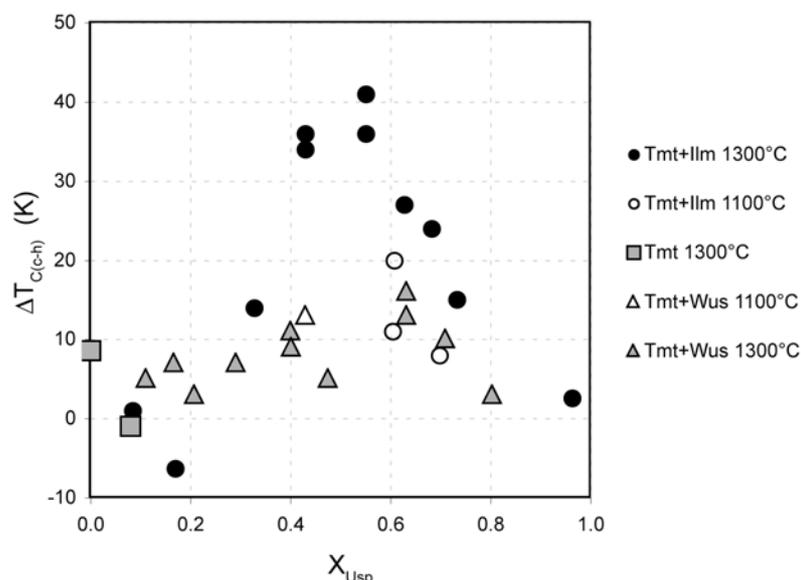


Abbildung 3.15: Differenz ( $\Delta T_{\text{C(c-h)}}$ ) der  $T_{\text{C}}$ , bestimmt aus den Abkühlkurven ( $T_{\text{C(cooling)}}$ ) und den Aufheizkurven ( $T_{\text{C(heating)}}$ ) der  $\chi(T)$ -Messungen als Funktion der chemischen Zusammensetzung der Tmt.

Am Beispiel von weiteren Messungen an drei Proben mit unterschiedlichen  $X_{\text{Usp}}$  (6F69x1.5, Tmt+Ilm<sub>ss</sub>,  $X_{\text{Usp}} = 0.551$ ; 6F72x4.4, Tmt+Ilm<sub>ss</sub>,  $X_{\text{Usp}} = 0.733$ ; 6F83ax49, Tmt+Wus,  $X_{\text{Usp}} = 0.711$ ) wird deutlich, dass die Irreversibilität auch von der maximalen Aufheiztemperatur der  $\chi(T)$ -Messungen abhängig ist (Abb. 3.16, Tab 3.5).

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

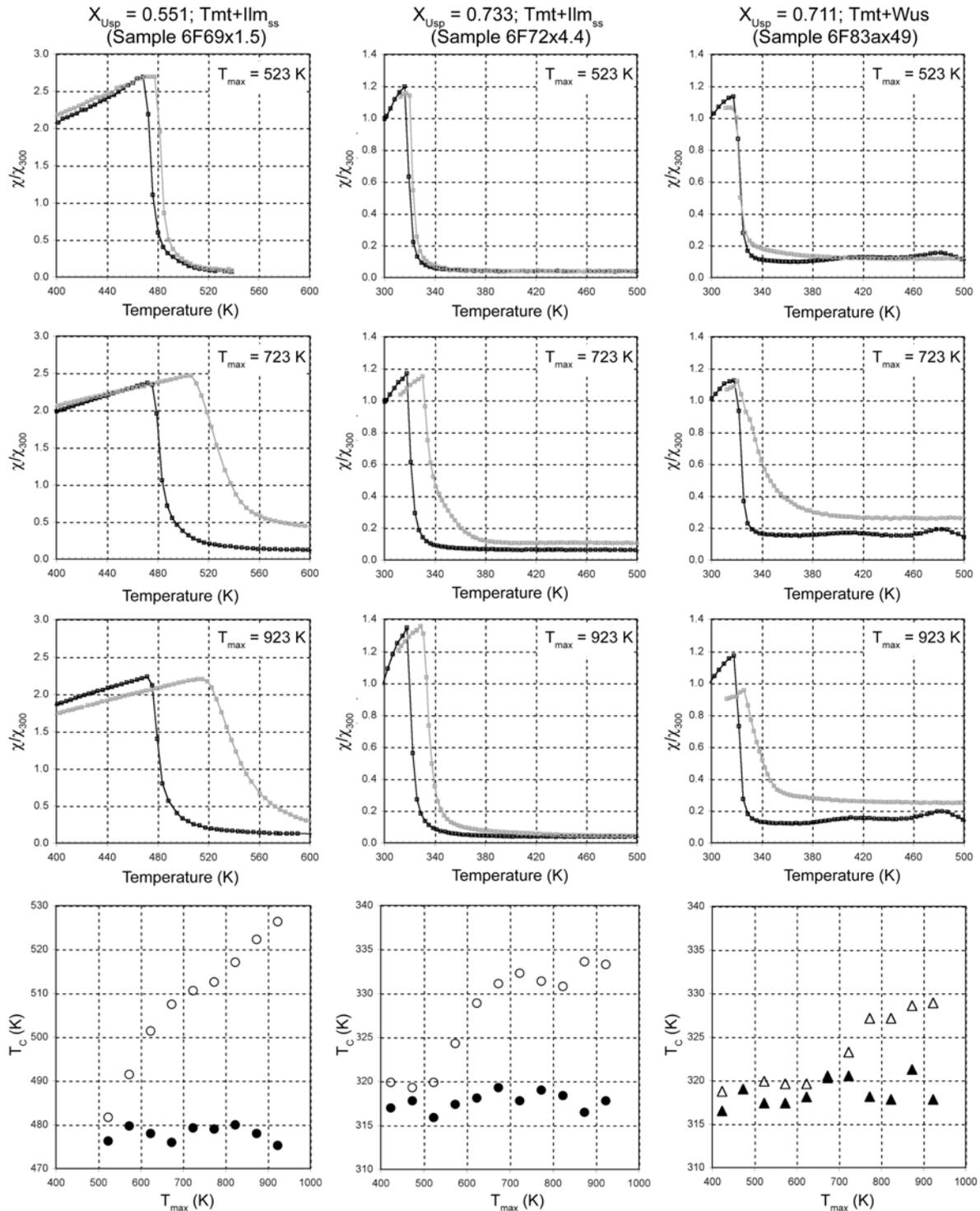


Abbildung 3.16: Irreversibilität von  $\chi(T)$ -Kurven von Tmt verschiedener Zusammensetzungen sowie verschiedener Paragenesen ( $X_{Usp} = 0.551$ ; Tmt+Ilm<sub>ss</sub>; Probe 6F69x1.5 – erste Spalte;  $X_{Usp} = 0.733$ ; Tmt+Ilm<sub>ss</sub>; 6F72x4.4 – zweite Spalte;  $X_{Usp} = 0.711$ ; Tmt+Wus; 6F83ax49 – dritte Spalte). Die  $\chi(T)$ -Kurven wurden zu verschiedenen maximalen Aufheiztemperaturen ( $T_{max}$  – in den Diagrammen rechts oben angegeben) gemessen, Aufheizkurve: schwarz, Abkühlkurve: grau. Abbildungen in der letzten Zeile stellen die Abhängigkeit der  $T_C$  der Aufheiz- (volle Symbole) und Abkühl- $\chi(T)$ -Kurven (leere Symbole), bestimmt mit der „Peak-Methode“, gegenüber der  $T_{max}$  dar.

Tmt mit einer Zusammensetzung von  $X_{Usp} = 0.733$  in Paragenese mit  $Ilm_{ss}$  (Probe 6F72x4.4) zeigt bis zu einer maximalen Aufheiztemperatur von 523 K reversible  $\chi(T)$ -Kurvenverläufe. Die Irreversibilität steigt ab dieser Temperatur und erreicht einen Plateau-Wert, wenn die maximale Aufheiztemperatur 723 K überschreitet (Abb. 3.16). Ein Tmt gleichen Chemismus in Paragenese mit Wus ( $X_{Usp} = 0.711$ ) zeigt erst bei einer maximalen Aufheiztemperatur von 700 K einen Anstieg in der Irreversibilität (Abb. 3.16).

Tabelle 3.5: Vergleich der  $T_C$  extrahiert aus den Aufheiz- (on heating) und Abkühlkurven (on cooling) der  $\chi(T)$ -Messungen in Abhängigkeit der maximalen Aufheiztemperatur ( $T_{max}$ ).

$T_{max}$ (K)	$T_C$ determined from $\chi(T)$ -curves using the "peak-method" (K)					
	$X_{Usp} = 0.551$ ; Tmt+ $Ilm_{ss}$ ; (sample 6F69x1.5)		$X_{Usp} = 0.733$ ; Tmt+ $Ilm_{ss}$ ; (sample 6F72x4.4)		$X_{Usp} = 0.711$ ; Tmt+Wus; (sample 6F83ax49)	
	on heating	on cooling	on heating	on cooling	on heating	on cooling
423			317	320	317	319
473			318	319	319	319
523	476	482	316	320	317	320
573	480	492	317	324	317	320
623	478	501	318	329	318	320
673	476	508	319	331	320	321
723	479	511	318	332	320	323
773	479	513	319	331	318	327
823	480	517	318	331	318	327
873	478	522	317	334	321	329
923	475	526	318	333	318	329

Untersuchungen an der Probe, bei der ein maximales  $\Delta T_{C(c-h)}$  von 40 K festgestellt wurde ( $X_{Usp} = 0.551$ , Tmt+ $Ilm_{ss}$ , 6F69x1.5) zeigen, dass ab einer maximalen Aufheiztemperatur von 573 K ein stetiges Ansteigen der Irreversibilität zu beobachten ist (Abb. 3.16).

Von den drei oben beschriebenen Proben wurde jeweils ein Probenstück 3 mal in Folge bis zu einer Temperatur von 973 K in einer Argon-Atmosphäre aufgeheizt und dabei deren Aufheiz- und Abkühl- $\chi(T)$ -Kurven gemessen (Abb. 3.17). Bei diesen Experimenten konnte festgestellt werden, dass die Irreversibilität schon beim zweiten Aufheiz-Abkühl-Zyklus verschwindet, d.h. die  $T_C$  der Aufheiz- und Abkühlkurven

pegelt sich auf einen einzigen Wert ein (Tab. 3.6).

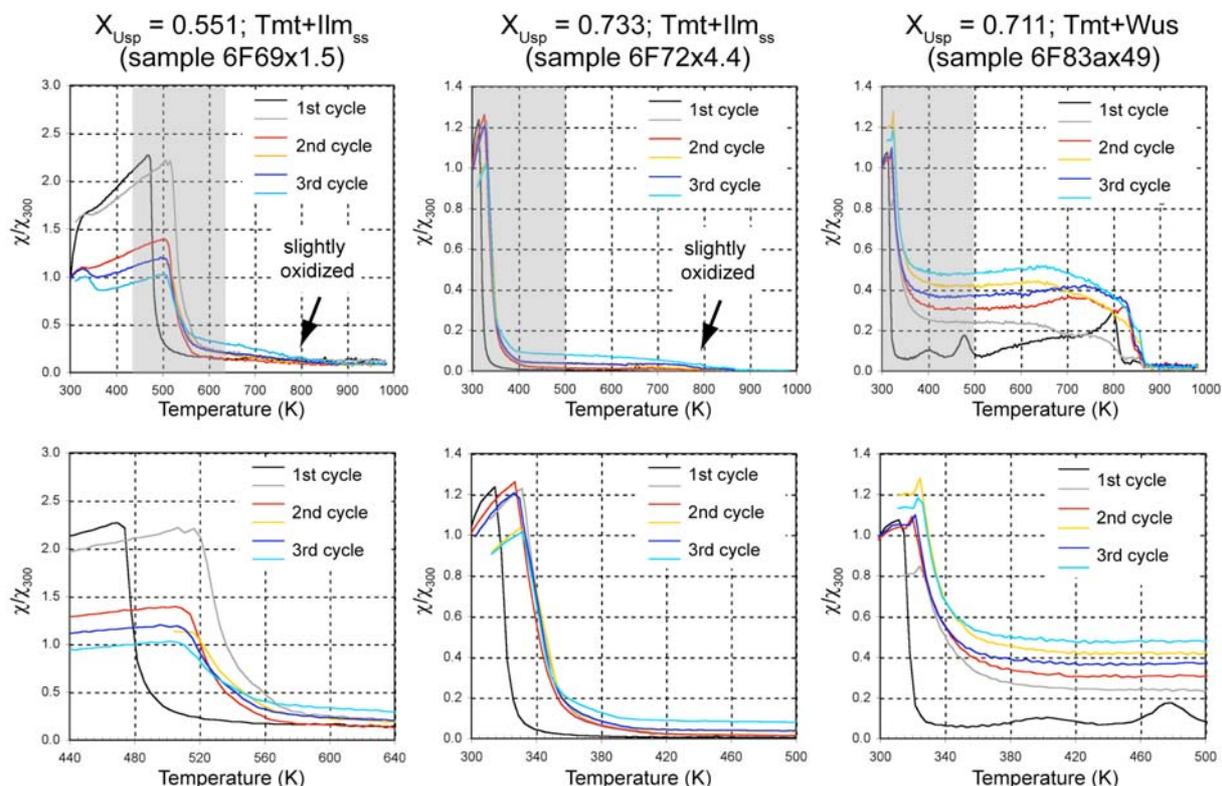


Abbildung 3.17:  $\chi(T)$ -Kurven, aufgenommen während drei aufeinanderfolgender Messungen eines Probenstücks in Argon-Atmosphäre bis zu einer maximalen Aufheiztemperatur von 973 K; erste Spalte:  $X_{Usp} = 0.551$ ,  $T_{mt+Ilm_{ss}}$ , Probe 6F69x1.5; mittlere Spalte:  $X_{Usp} = 0.733$ ,  $T_{mt+Ilm_{ss}}$ , Probe 6F72x4.4; rechte Spalte:  $X_{Usp} = 0.711$ ,  $T_{mt+Wus}$ , Probe 6F83ax49. Untere Abbildungen: Vergrößerungen des Peakbereichs der  $\chi(T)$ -Kurve (in den oberen Abbildungen jeweils grau unterlegt).

Tabelle 3.6: Vergleich der  $T_C$ , extrahiert aus den Aufheiz- (on heating) und Abkühlkurven (on cooling) der  $\chi(T)$ -Messungen nach 1- bis 3-fachen Aufheizen in einer Argon-Atmosphäre (Ar) oder unter Luft (air).

cycle	$T_{max}$ (K)	Ar/Air	$T_C$ determined from $\chi(T)$ -curves using the "peak-method" (K)					
			$X_{Usp} = 0.551$ ; $T_{mt+Ilm_{ss}}$ ; (sample 6F69x1.5)		$X_{Usp} = 0.733$ ; $T_{mt+Ilm_{ss}}$ ; (sample 6F72x4.4)		$X_{Usp} = 0.711$ ; $T_{mt+Wus}$ ; (sample 6F83ax49)	
			on heating	on cooling	on heating	on cooling	on heating	on cooling
1	973	Ar	474	524	319	335	315	324
2	973	Ar	518	523	332	334	320	325
3	973	Ar	515	518	333	333	322	326
1	973	Air	479	533	320	336	317	326
2	973	Air	529	528	333	337	325	327
3	973	Air	517	517	331	333	325	327

Die Irreversibilität von  $\chi(T)$ -Kurven kann im Zusammenhang mit chemischen Änderungen der Tmt während der  $\chi(T)$ -Messungen (Oxidation oder Entmischung des Tmt) stehen. Ein weiterer Grund für die Irreversibilität kann in der Änderung der Kationverteilung während der Messungen liegen. In den folgenden Abschnitten werden diese Möglichkeiten näher beschrieben.

#### **Oxidation der Titanomagnetite während der $\chi(T)$ -Messungen**

Wie bereits beschrieben, konnte bei nahezu allen  $\chi(T)$ -Messungen eine höhere  $T_C$  der Abkühlpfade als der Aufheizpfade festgestellt werden. Diese Irreversibilität der  $\chi(T)$ -Kurven kann durch eine Oxidation der Tmt während der Messungen begründet sein. Beim Oxidationsvorgang könnte es zur Bildung von: (1) Titanomaghemit oder (2)  $Ilm_{ss}$ -Lamellen in einem Fe-reichen Titanomagnetit kommen. Die Maghemitisierung ist eine Tieftemperaturoxidation von Tmt, die Kationfehlstellenkonzentration im Tmt nimmt zu, dadurch bedingt nimmt auch die  $T_C$  des oxidierten Tmt zu (Ozima & Sakamoto, 1971; Readman & O'Reilly, 1972; Moskowitz, 1980; Nishitani & Kono, 1983). Vorausgesetzt der Oxidationsprozess findet oberhalb der  $T_C$  des Aufheizpfades statt, würde in beiden Fällen die  $T_C$  auf den Abkühlpfaden höher sein als die auf den Aufheizpfaden der  $\chi(T)$ -Kurven.

Die Bildung von Titanomaghemit findet nur bei feingemahlenem Tmt (Korngrößen  $< 0.5 \mu\text{m}$ ) bei Temperaturen unterhalb von 573 K in Luft statt (z.B. Ozima & Sakamoto, 1971; Keefer & Shive, 1981; Moskowitz, 1981, 1987; Nishitani & Kono, 1983). Aus folgenden Gründen, konnte es während der  $\chi(T)$ -Messungen auf keinen Fall zur Bildung von Titanomaghemit kommen: (1) die Korngrößen der in dieser Arbeit gemessenen Tmt lagen zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$ , (2) die  $\chi(T)$ -Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt, (3) die  $\chi(T)$ -Kurven bis zu einer maximalen Aufheiztemperatur von 573 K zeigten einen reversiblen Kurvenverlauf (Abb. 3.16), (4) Titanomaghemit ist bei höheren Temperaturen ( $T > 573 \text{ K}$ ) nicht mehr stabil.

Untersuchungen der Proben am Rasterelektronenmikroskop zeigten nach den magnetischen Messungen (unter Argon-Atmosphäre) keine Hinweise für

oxidationstypische  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen in einem Fe-reicheren Tmt (z.B. Buddington & Lindsley, 1964; Haggerty, 1991). Eine Ausnahme bilden drei Proben ( $X_{\text{Usp}} = 0.551$ , Tmt+ $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , Probe 6F69x1.5;  $X_{\text{Usp}} = 0.733$ , Tmt+ $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , Probe 6F72x4.4;  $X_{\text{Usp}} = 0.711$ , Tmt+Wus, 6F83ax49), deren  $\chi(T)$ -Kurven dreimal in Folge in einer Argon-Atmosphäre gemessen wurden (Abb. 3.17). Bei einigen dieser Proben sind  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen am Randbereich der gemessenen Bruchstücke zu erkennen (Abb. 3.18 b). Tatsächlich zeigen die  $\chi(T)$ -Kurven der Tmt+ $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Paragenesen (6F69x1.5 und 6F72x4.4) im Vergleich zu den juvenilen Probenstücken des ersten Messzykluses ab dem dritten Messzyklus deutliche Intensitätszunahmen der  $\chi$ -Werte bei Temperaturen oberhalb ca.  $T_C + 100$  K (Abb. 3.17). Es kommt zur Bildung eines Fe-reichen Tmt, der auch mit  $\chi(T)$ -Messungen nachgewiesen werden konnte.

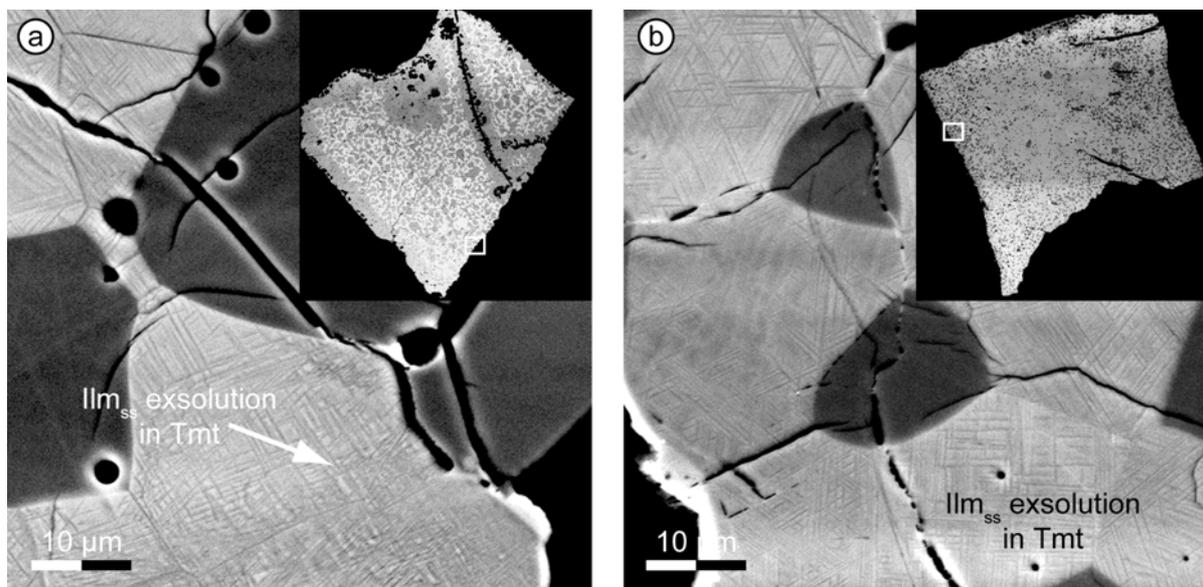


Abbildung 3.18: BSE-Bilder von Tmt- $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Proben nach dreimaligem Messen an der Kappabrücke. (a) Probe mit  $X_{\text{Usp}} = 0.551$ , (Probe 6F69x1.5), gemessen in Luft, am Rand des Probenstückes sind  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen, entstanden durch Oxidation während der mehrmaligen  $\chi(T)$ -Messungen, in Tmt erkennbar. (b) Probe mit  $X_{\text{Usp}} = 0.733$ , (Probe 6F72x4.4), gemessen in Argon-Atmosphäre, am Rand des Probenstückes sind  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen im Tmt erkennbar.

Um den Einfluss einer Oxidation der Probe auf die  $\chi(T)$ -Kurven zu untersuchen, wurden die  $\chi(T)$ -Messungen, der im vorigen Absatz beschriebenen Proben, dreimal hintereinander an Luft durchgeführt (Abb. 3.19). Die an Luft gemessenen  $\chi(T)$ -Kurven weichen ab dem zweiten Messzyklus von den in Argon-Atmosphäre gemessenen  $\chi(T)$ -Kurven deutlich ab. Bereits beim ersten Messzyklus erkennt man

eine Divergenz der Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Divergenz findet in einem Temperaturintervall zwischen 800 und 870 K statt. Oberhalb von 870 K sind alle  $\chi(T)$ -Kurven deckungsgleich, unterhalb von 800 K weisen die Abkühlpfade eines Messzykluses immer höhere  $\chi$ -Intensitäten als die zugehörigen Aufheizpfade auf. Mit steigender Messzyklenzahl nimmt die Intensität der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturintervall  $T_C + 100 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$  zu. Diese Beobachtungen aus den  $\chi(T)$ -Kurven sind Hinweise für die Bildung eines Fe-reichen Tmt mit einer  $T_C$  von 800 bis 870 K ( $0.040 < X_{Usp} < 0.145$ ). Die Probe ist nach dem ersten Zyklus nicht vollständig oxidiert, es kommt zu einer sukzessiven Oxidation während der nächsten beiden Messzyklen. Am Probenrand und an Rissen, die während der  $\chi(T)$ -Messungen in Kontakt mit der umgebenden Luft standen, sind nach drei  $\chi(T)$ -Messzyklen mit dem Rasterelektronenmikroskop  $Ilm_{ss}$ -Entmischungslamellen zu erkennen (Abb. 3.18 a). Diese Entmischungen sind bis zu einer Tiefe von 30 bis 40  $\mu\text{m}$  vom Rand erkennbar.

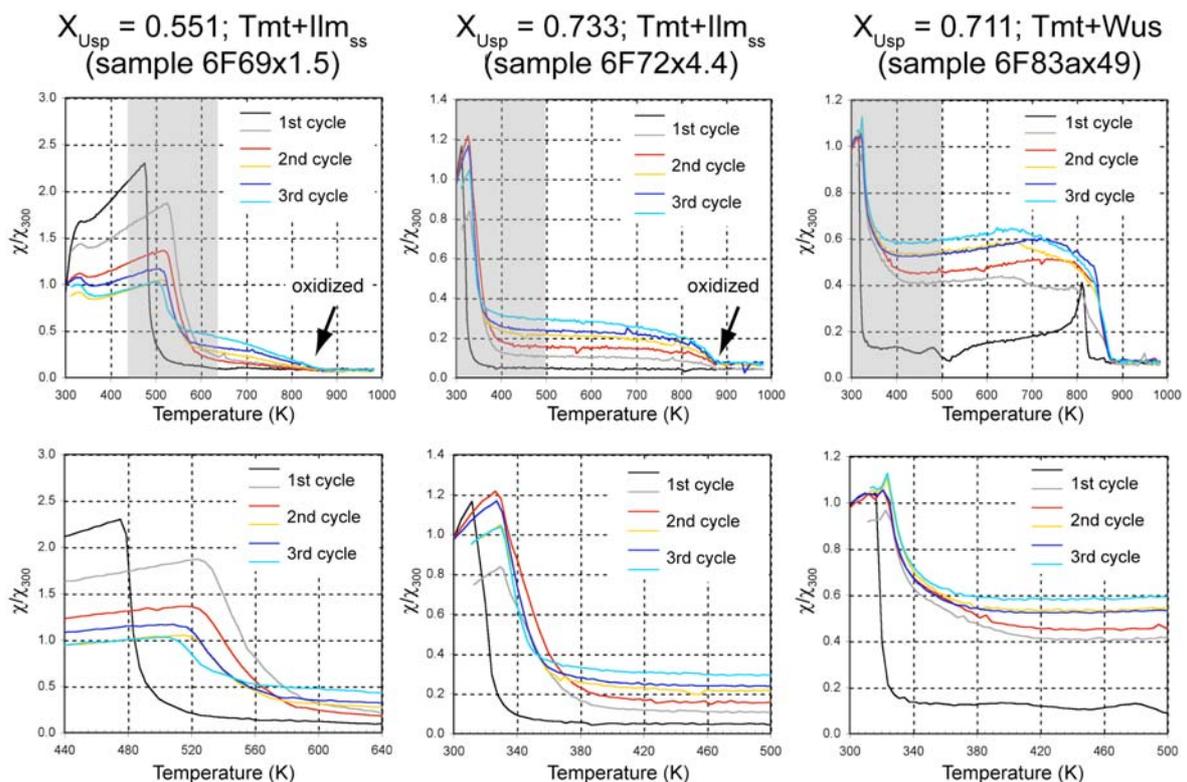


Abbildung 3.19:  $\chi(T)$ -Kurven, aufgenommen während drei aufeinanderfolgender Messungen eines Probenstückes an Luft bis zu einer maximalen Aufheiztemperatur von 973 K; linke Spalte:  $X_{Usp} = 0.551$ , Tmt+ $Ilm_{ss}$  (Probe 6F69x1.5), mittlere Spalte:  $X_{Usp} = 0.733$ , Tmt+ $Ilm_{ss}$  (Probe 6F72x4.4), rechte Spalte:  $X_{Usp} = 0.711$ , Tmt+Wus (Probe 6F83ax49). Untere Abbildungen: Vergrößerungen des Peakbereiches der  $\chi(T)$ -Kurve (in den oberen Abbildungen jeweils grau unterlegt).

Es ist festzustellen, dass bei einmaligen Messungen der Proben unter Argon-Atmosphäre keine Hinweise für eine Oxidation vorhanden sind.

#### Entmischung von Titanomagnetit während der $\chi(T)$ -Messungen

Die Irreversibilität von  $\chi(T)$ -Kurven könnte durch die Entmischung von Titanomagnetitmischkristallen in einen Fe-reichen und einen Ti-reichen Tmt während der  $\chi(T)$ -Messungen hervorgerufen worden sein. Die Bildung von Entmischungen während der  $\chi(T)$ -Messungen wurde bereits von Harrison & Putnis (1996) bei Magnetit-Spinell-Mischkristallen beobachtet. Die Situation bei Tmt stellt sich allerdings anders dar. Während der konsolute Punkt des Solvus im System Magnetit-Spinell bei Temperaturen oberhalb von 1270 K liegt, wurde er experimentell für die Mischkristallreihe der Tmt von Vincent et al. (1957) und Lindsley (1981) zwischen 840 und 870 K und von Price (1981) auf 720 K bestimmt (Abb. 3.20). Die niedrigere Temperatur des konsoluten Punktes von Price (1981) ist vermutlich durch einen geringen Anteil von Mg in den verwendeten natürlichen Tmt begründet. Im System Magnetit-Ulvöspinell ist die Temperatur des konsoluten Punktes des Solvus niedriger als die maximale Aufheiztemperatur während der  $\chi(T)$ -Messungen (970 K).

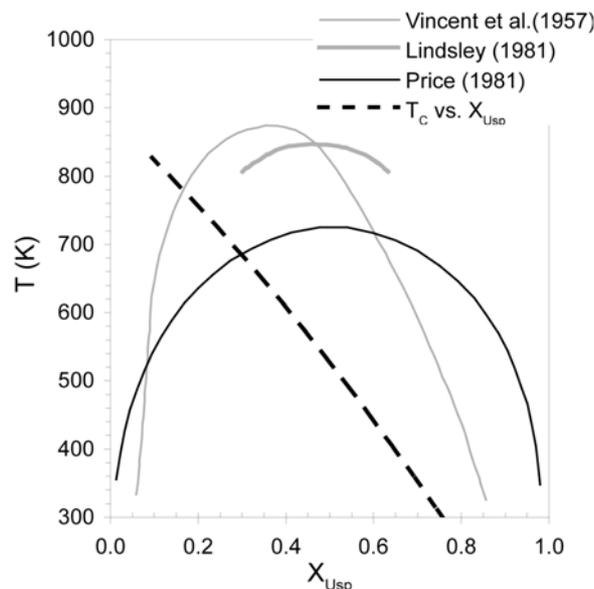


Abbildung 3.20: Solvuskurven binodaler Entmischung von Tmt, experimentell bestimmt von verschiedenen Autoren (Vincent et al., 1957 - dünn grau; Lindsley, 1981 - dick grau; Price, 1981 - schwarz). Die schwarz gestrichelte Linie stellt die  $T_C$  in Abhängigkeit von  $X_{Usp}$  (in dieser Arbeit bestimmte Regressionskurve für Tmt in Paragenese mit  $Ilm_{ss}$ , synthetisiert bei 1300 °C) dar.

In Abbildung 3.20 sind die experimentell bestimmten Solvuskurven binodaler Entmischungen von Tmt nach verschiedenen Autoren (Vincent et al., 1957; Lindsley, 1981; Price, 1981) und die Abhängigkeit der  $T_C$  von  $X_{Usp}$  (vgl. Tab. 3.4, Gleichung Typ 1) dargestellt. Spontane Entmischungsprozesse, wie sie bei den  $\chi(T)$ -Messungen vorkommen könnten (Messzeit < 2 h), sind nicht binodal (stabiler Zustand) sondern eher spinodal (instabiler Zustand).

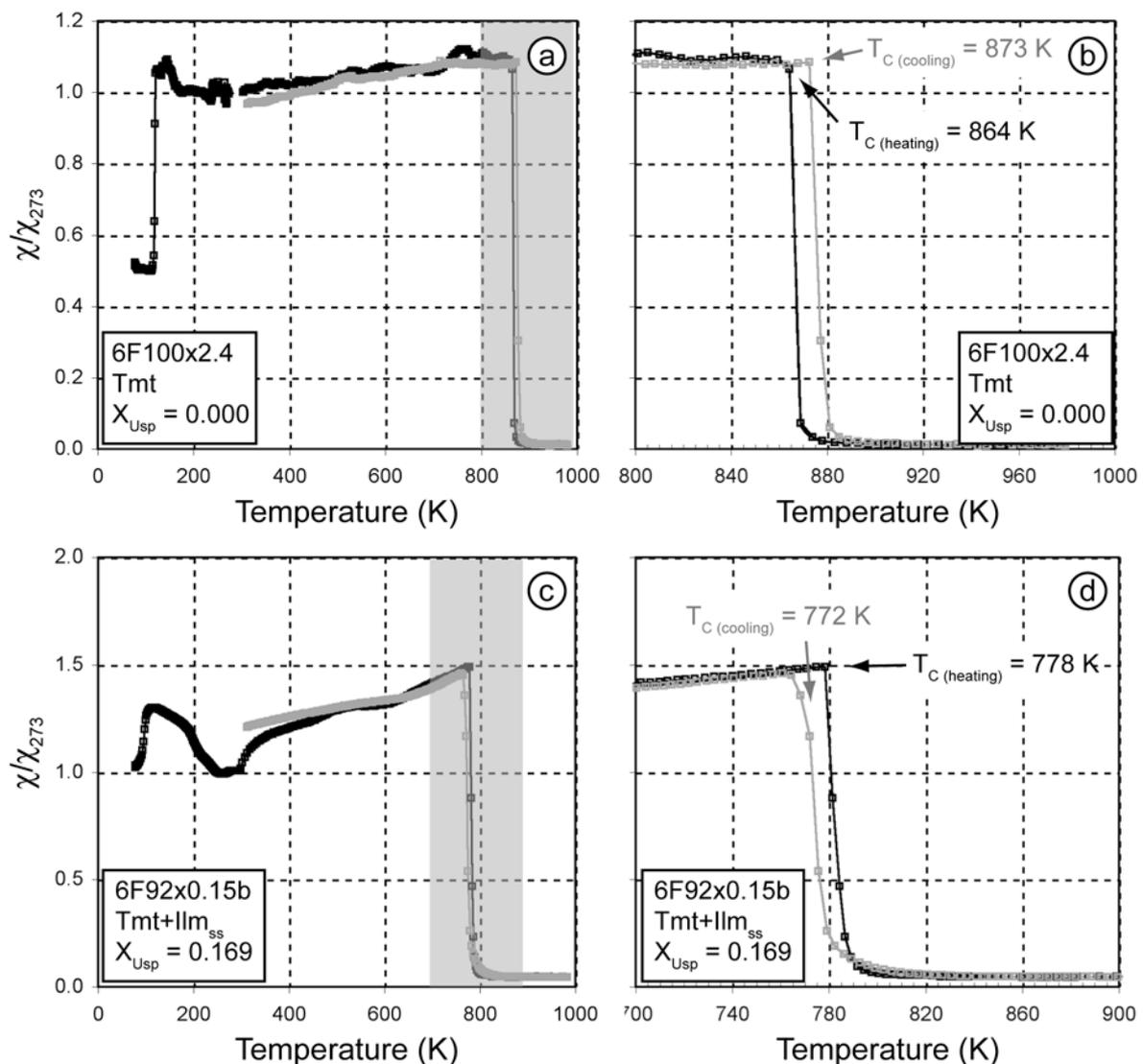


Abbildung 3.21:  $\chi(T)$ -Kurven homogener Proben, Aufheizkurve - schwarz, Abkühlkurve - grau. (a)  $\chi(T)$ -Kurve eines einphasigen Magnetit (6F100x2.4) im Temperaturbereich von 0 bis 1000 K (b) vergrößerter Temperaturbereich, der in (a) grau dargestellt ist. (c)  $\chi(T)$ -Kurve einer Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenese (6F92x0.15b) im Temperaturbereich von 0 bis 1000 K (d) vergrößerter Temperaturbereich, der in (c) grau dargestellt ist.

Bei einphasigem Magnetit (Probe 6F100x2.4) wurde ein geringer irreversibler Kurvenverlauf beobachtet. Hier differieren die  $T_C$  der Aufheiz- und Abkühlkurve um 9 K (Abb. 3.21 b). Aufgrund der Tatsache, dass es sich beim Tmt dieser Probe um eines der Endglieder der Mischkristallreihe handelt, kann der Titanomagnetit nicht entmischen. Die Irreversibilität des Magnetits muss daher andere Ursachen haben.

Eine Sonderstellung nimmt eine Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Probe (6F92x0.15b) ein, bei der der Titanomagnetit eine Zusammensetzung von  $X_{Usp} = 0.169$  aufweist. Es ist die einzige Probe mit „negativer“ Irreversibilität des Tmt (Abb. 3.21 d). Würde der Tmt dieser Probe entmischen, würde sich ein großer Volumenanteil eines Fe-reichen Tmt und ein kleiner Volumenanteil eines Ti-reichen Tmt bilden. Findet diese Entmischung oberhalb der  $T_C$  auf dem Aufheizpfad statt, so müsste der Abkühlpfad der  $\chi(T)$ -Kurve eine höhere  $T_C$  für den Fe-reichen Tmt und eine niedrigere  $T_C$  für den Ti-reichen Tmt im Vergleich zur  $T_C$  des Aufheizpfades zeigen. Dabei spielen die Mengenverhältnisse der entmischten Tmt in der Probe eine entscheidende Rolle, da ein erhöhter Mengenanteil eine erhöhte Intensität der magnetischen Suszeptibilität nach sich zieht. D.h. das magnetische Signal des Fe-reichen Tmt-Wirtskristall (und damit die höhere  $T_C$ ) sollte in der  $\chi(T)$ -Kurve gegenüber dem magnetischen Signal des Ti-reichen Tmt dominieren. Dies ist bei der  $\chi(T)$ -Messung dieser Probe nicht zu beobachten (Abb. 3.21 d), daher kann eine durch Entmischung bedingte Irreversibilität der  $\chi(T)$ -Kurven ausgeschlossen werden.

Fe-reiche Tmt dürften keine Irreversibilitäten in den  $\chi(T)$ -Kurven zeigen, solange die Irreversibilität im Zusammenhang mit Entmischungen im Tmt steht. Mit steigender Temperatur würden die Fe-reichen Tmt erst ihre Solvuskurve überschreiten, bevor die  $T_C$  der Tmt erreicht ist. Bei Temperaturen oberhalb der Solvuskurve entmischt der Tmt nicht, d.h. die Aufheiz- und Abkühlkurve der  $\chi(T)$ -Messungen müssten deckungsgleich sein. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Fe-reichen Tmt sind jedoch irreversible Kurvenverläufe zu beobachten (Abb. 3.21 d). Proben mit Ti-reichen Tmt erreichen mit steigender Temperatur erst ihre  $T_C$ , bevor sie die Solvuskurve überschreiten. Bei diesen Proben ist ein irreversibler Kurvenverlauf, hervorgerufen durch die Entmischung von Tmt während der  $\chi(T)$ -

Messung, denkbar.

Sehr feinkörnige Tmt-Entmischungen besitzen single-domain Charakter. Diese Titanomagnetite weisen einen sehr stark ausgeprägten Hopkinson Peak in der Abkühlkurve auf (z.B. Harrison & Putnis, 1996). In den in dieser Arbeit gemessenen  $\chi(T)$ -Kurven ist in den Abkühlpfaden kein stark ausgeprägter Hopkinson Peak festzustellen, die Abkühlpfade weisen im Bereich der  $T_C$  eher einen rundlichen Kurvenverlauf auf. Die Ergebnisse zeigen keinerlei Hinweise auf Entmischungen der Tmt, die während der  $\chi(T)$ -Messung entstanden sind.

### **Änderung der Kationverteilung während der $\chi(T)$ -Messungen**

Da Änderungen im Chemismus, sei es durch Oxidation oder Entmischung der Tmt, nicht für die irreversiblen Kurvenverläufe bei  $\chi(T)$ -Messungen verantwortlich gemacht werden können, sind diese Irreversibilitäten nur durch die Änderungen in den Kationordnungszuständen der Tmt erklärbar. Im Folgenden wird ein Einblick in die Theorie der temperaturabhängigen Kationverteilung der Tmt und deren Kinetik gegeben.

Die stöchiometrischen Endglieder der Tmt-Mischkristallreihe (Magnetit und Ulvöspinell) besitzen bei Raumtemperatur die inverse Spinellstruktur mit der Raumgruppe  $Fd3m$  (Bragg, 1915a, 1915b; Nishikawa, 1915; Barth & Posnjak, 1932; Hamilton, 1958; Forster & Hall, 1965; Ishikawa et al. 1971; Fleet, 1982). Diese Struktur beinhaltet ein vierfach koordiniertes Kation (Tetraederplatz) und zwei sechsfach koordinierte Kationen (Oktaederplätze) sowie vier Sauerstoffatome. Beim Endglied Magnetit ist  $Fe^{2+}$  oktaedrisch und  $Fe^{3+}$  sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert. Die Strukturformel für Magnetit ist  $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{3+}Fe^{2+}]_{oct}O_4$  (Bragg, 1915a, 1915b; Nishikawa, 1915; Wechsler et al., 1984) Beim Ti-reichen Endglied Ulvöspinell ist das gesamte  $Ti^{4+}$  oktaedrisch koordiniert,  $Fe^{2+}$  besetzt Tetraeder- und Oktaederplätze. Die Strukturformel des Ulvöspinells ist  $(Fe^{2+})_{tet}[Fe^{2+}Ti^{4+}]_{oct}O_4$  (Wechsler et al., 1984). Unabhängig von der Temperatur behält Ulvöspinell seine inverse Spinellstruktur bei (z.B. Wechsler et al., 1984), wogegen Magnetit mit steigender Temperatur eine statistische Kationverteilung mit

der Strukturformel  $(Fe_{0.67}^{3+}Fe_{0.33}^{2+})_{tet}[Fe_{1.33}^{3+}Fe_{0.67}^{2+}]_{oct}O_4$  einnimmt (z.B. Flood & Hill, 1957; Dieckmann & Schmalzried, 1977; Mason & Bowen, 1981; Wu & Mason, 1981; Wißmann et al., 1998). Die Verteilung der Kationen  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Ti^{4+}$  auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen für Titanomagnetite mit intermediärer Zusammensetzung ist in der Literatur seit den 1950-er Jahren ein Diskussionspunkt. Ein geringer Anteil von  $Ti^{4+}$  auf Tetraederplätzen konnte von Gorter (1957), Forster & Hall (1965) und Stout & Bayliss (1980) bestimmt werden. Im Gegensatz dazu konnten O'Reilly & Banerjee (1965), Stephenson (1969), Ishikawa et al. (1964, 1971), Fujino (1974) und Wechsler et al. (1984) mit Hilfe von magnetischen Messungen sowie neutronendiffraktometrischen und röntgenographischen Untersuchungen nachweisen, dass Tmt  $Ti^{4+}$  immer nur auf den Oktaederplätzen einbaut. Es wurden verschiedene Modelle der Kationverteilung von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  der Tmt entwickelt. Diese werden nachfolgend kurz dargestellt.

**Akimoto-Modell:** Akimoto (1954) schlug aufgrund von magnetischen Messungen ein einfaches Modell vor, bei dem die Verteilung von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  sich linear zwischen den Endgliedern nach der Substitutionsreaktion  $Fe_{tet}^{3+} + Fe_{oct}^{3+} \Rightarrow Fe_{tet}^{2+} + Ti_{oct}^{4+}$  verändert (Abb. 3.22 a). Dabei ist die Anzahl von  $Fe^{3+}$ -Ionen auf den Tetraederplätzen, unabhängig vom Chemismus des Tmt, gleich der Anzahl der  $Fe^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederplätzen.

**Néel-Chevallier-Modell:** Néel (1955) und Chevallier et al. (1955) entwickelten ein Modell, bei dem die Präferenzen des  $Fe^{3+}$  eher Tetraederplätze und des  $Fe^{2+}$  eher Oktaederplätze zu besetzen, mit berücksichtigt wurden. In einem chemischen Intervall von  $0.0 < X_{Usp} < 0.5$  kommt es nur auf den Oktaederplätzen zum Austausch:  $2Fe_{oct}^{3+} \Rightarrow Fe_{oct}^{2+} + Ti_{oct}^{4+}$ . Ab  $X_{Usp} > 0.5$  beginnt eine simultane Ersetzung von  $Fe^{3+}$  gegen  $Fe^{2+}$  auf den Tetraederplätzen und von  $Fe^{2+}$  gegen  $Ti^{4+}$  auf den Oktaederplätzen (Abb. 3.22 b).

**O'Reilly-Banerjee-Modell:** Dieses Modell wurde von O'Reilly & Banerjee (1965) anhand von Messungen der Sättigungsmagnetisierung von Tmt bei 77 K entwickelt. Es ist eine Kombination des Akimoto-Modells und des Néel-Chevallier-Modells (Abb. 3.22 c).

**Kakol-Modell:** Das von Kakol et al. (1991) entwickelte Modell basiert auf Messungen der Sättigungsmagnetisierung. Im Intervall von  $0.0 < X_{Usp} < 0.2$  ist dieses Modell identisch mit dem Néel-Chevallier- und O'Reilly-Banerjee-Modell. Ab  $X_{Usp} > 0.2$  ist das Modell dem Akimoto-Modell ähnlich (Abb. 3.22 d).

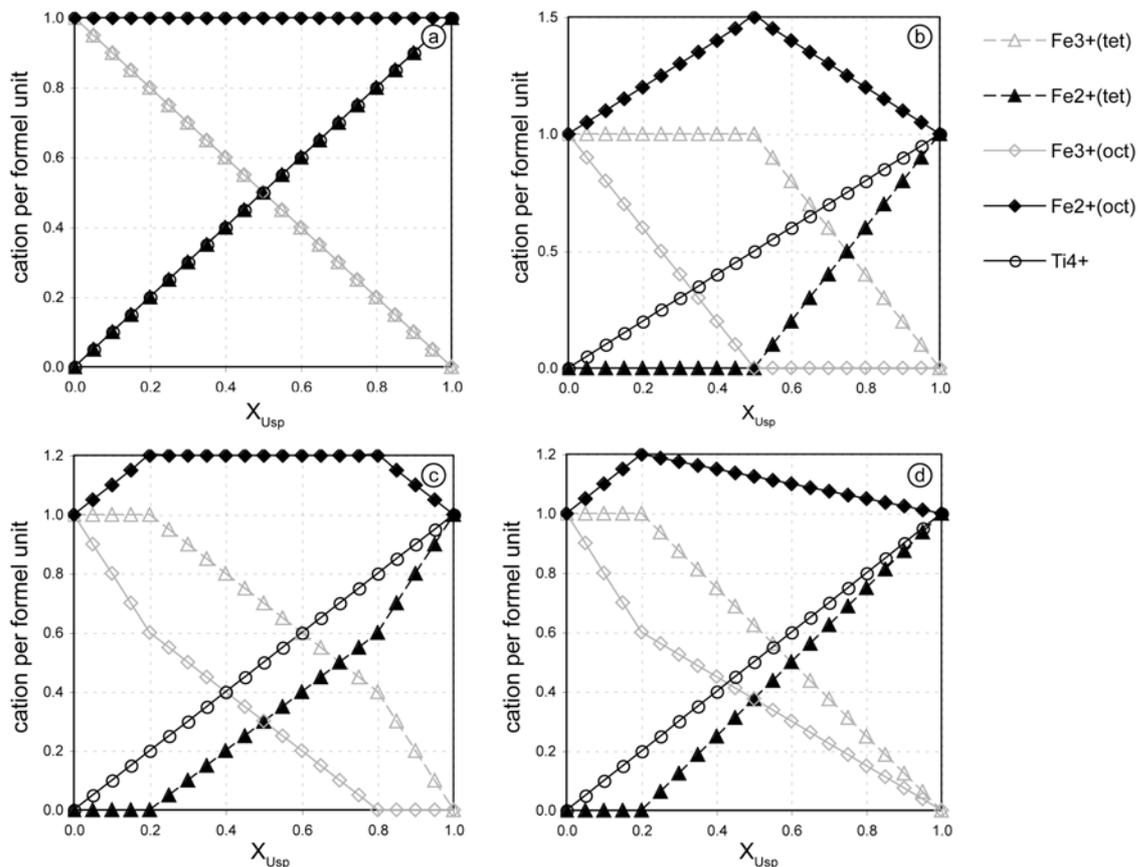


Abbildung 3.22: Kationverteilungsmodelle der Tmt (a) Akimoto-Modell, (b) Néel-Chevallier-Modell, (c) O'Reilly-Banerjee-Modell, (d) Kakol-Modell.

Ein umfassendes Modell wurde von Trestman-Matts et al. (1983) beschrieben. Das **Trestman-Matts-Modell** ist auf der Basis von thermoelektrischen Messungen und der thermodynamischen Studie von O'Neill & Navrotsky (1984) entwickelt worden und berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Kationverteilung. Die Kationverteilung des Trestman-Matts-Modells gleicht bei tiefen Temperaturen ( $T = 173$  K) dem Néel-Chevallier-Modell. Bei Temperaturen um 373 K ist es nahezu identisch mit dem O'Reilly-Banerjee-Modell und bei Temperaturen ab 573 K ähnelt es dem Akimoto-Modell (Abb. 3.23). Ti wird beim Testman-Matts-Modell wie bei den anderen Modellen auch nur auf den Oktaederplätzen eingebaut. Im Gegensatz zu

den oben beschriebenen Modellen wird  $\text{Fe}^{2+}$  bei hohen Temperaturen beim Magnetitendglied auch auf den Tetraederplätzen eingebaut. Kalkulationen mit Hilfe des Modells von Trestman-Matts et al. (1983) zeigen, dass mit steigender Temperatur der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt auf den Oktaederplätzen ab und auf den Tetraederplätzen zunimmt.

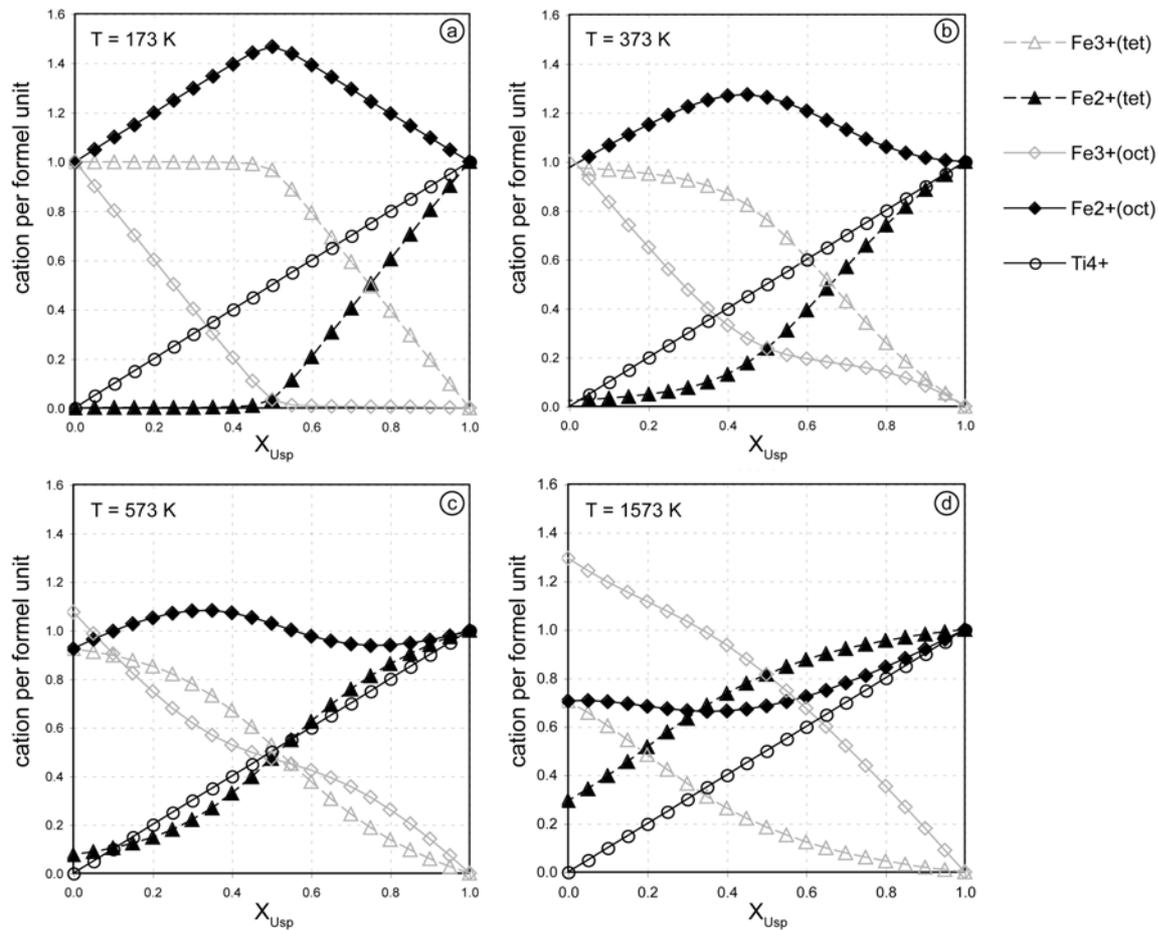


Abbildung 3.23: Kationverteilung von Tmt berechnet nach den Trestman-Matts-Modell bei verschiedenen Temperaturen (a)  $T = 173 \text{ K}$ , (b)  $T = 373 \text{ K}$ , (c)  $T = 573 \text{ K}$ , (d)  $T = 1573 \text{ K}$ .

Stephenson (1972) entwickelte ein Modell zur Berechnung der  $T_C$  von Tmt in Abhängigkeit der Verteilung der Kationen auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen. Berechnungen nach dem Modell von Stephenson (1972) zeigen, dass eine Änderung der Kationverteilung der Tmt nach dem Modell von Trestman-Matts et al. (1983) von niedrigen zu hohen Temperaturen eine Erniedrigung der  $T_C$  bewirkt. Für Tmt der Zusammensetzung  $X_{Usp} = 0.55$  und  $X_{Usp} = 0.75$  beträgt die  $T_C$  für eine Kationverteilung, die sich bei  $1573 \text{ K}$  im Gleichgewicht einstellt,  $432 \text{ K}$  bzw.  $312 \text{ K}$ . Für die Kationverteilung, die sich bei  $273 \text{ K}$  im Gleichgewicht einstellt, ergibt sich für

einen Tmt mit  $X_{Usp} = 0.55$  eine  $T_C$  von 485 K und für einen Tmt mit  $X_{Usp} = 0.75$  eine  $T_C$  von 334 K (Abb. 3.24 c und d). Zur Veranschaulichung wurde ein  $\Delta T_C$  berechnet, wobei dies die Differenz der kalkulierten  $T_C$  für eine Kationverteilung bei 1573 K und der kalkulierten  $T_C$  für Kationverteilungen bei geringeren Temperaturen ist. Stellt man  $\Delta T_C$  der Temperatur gegenüber, bei der sich die entsprechende Kationverteilung einstellt (Abb. 3.24 e), so ist festzustellen, dass  $\Delta T_C$  im Zusammensetzungsintervall von  $1.0 > X_{Usp} > 0.3$  kontinuierlich mit abnehmendem  $X_{Usp}$  steigt (schwarze Kurven in Abb. 3.24 e). Für das Intervall  $0.3 > X_{Usp} > 0.0$  nimmt  $\Delta T_C$  mit steigendem  $X_{Usp}$  ab.

Die Kinetik der Kationordnung der Tmt spielt bei der Interpretation der Ergebnisse eine entscheidende Rolle. Die Gitterparameter und/ oder die magnetischen Eigenschaften von synthetischen Tmt sind unabhängig von der Synthesetemperatur (z.B. O'Donovan & O'Reilly, 1980; Wechsler et al., 1984), daraus folgt, dass die Kationverteilung der Tmt, die sich bei hohen Temperaturen (Synthesetemperatur) einstellt, nicht abschreckbar ist. Für die Einstellung eines Gleichgewichtes der Kationverteilung der Tmt bei niedrigen Temperaturen ist es nur erforderlich, ein Elektron zwischen den Fe-Kationen auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen hin und her "springen" zu lassen. Die Kinetik dieses Prozesses ist sehr schnell (Jensen & Jive, 1973). Die magnetischen Eigenschaften von Tmt, die bei Temperaturen zwischen 873 und 1700 K synthetisiert wurden, sind identisch (O'Donovan & O'Reilly, 1980), vermutlich ist das „Einfrieren“ einer Kationverteilung erst unterhalb von 873 K bei den Tmt möglich. Harrison & Putnis (1999) erkannten bei Untersuchungen an Magnesioferrit, dass auch die Abschreckrate einen Einfluss auf die Kationverteilung von Spinellen besitzt. Bei hohen Abschreckraten (50000 K/s) bleibt die Kationverteilung der Spinelle, die bei den Synthesetemperaturen vorliegt, nahezu erhalten. Bei Abschreckraten von experimentellen Arbeiten stellte sich eine Kationverteilung im Magnesioferrit ein, die im Temperaturbereich zwischen 750 und 800 K stabil ist (Harrison & Putnis, 1999). Für alle in dieser Arbeit synthetisierten Proben kann vermutlich ebenfalls eine Kationverteilung angenommen werden, die sich im Temperaturintervall von 750 bis 800 K ergibt.

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

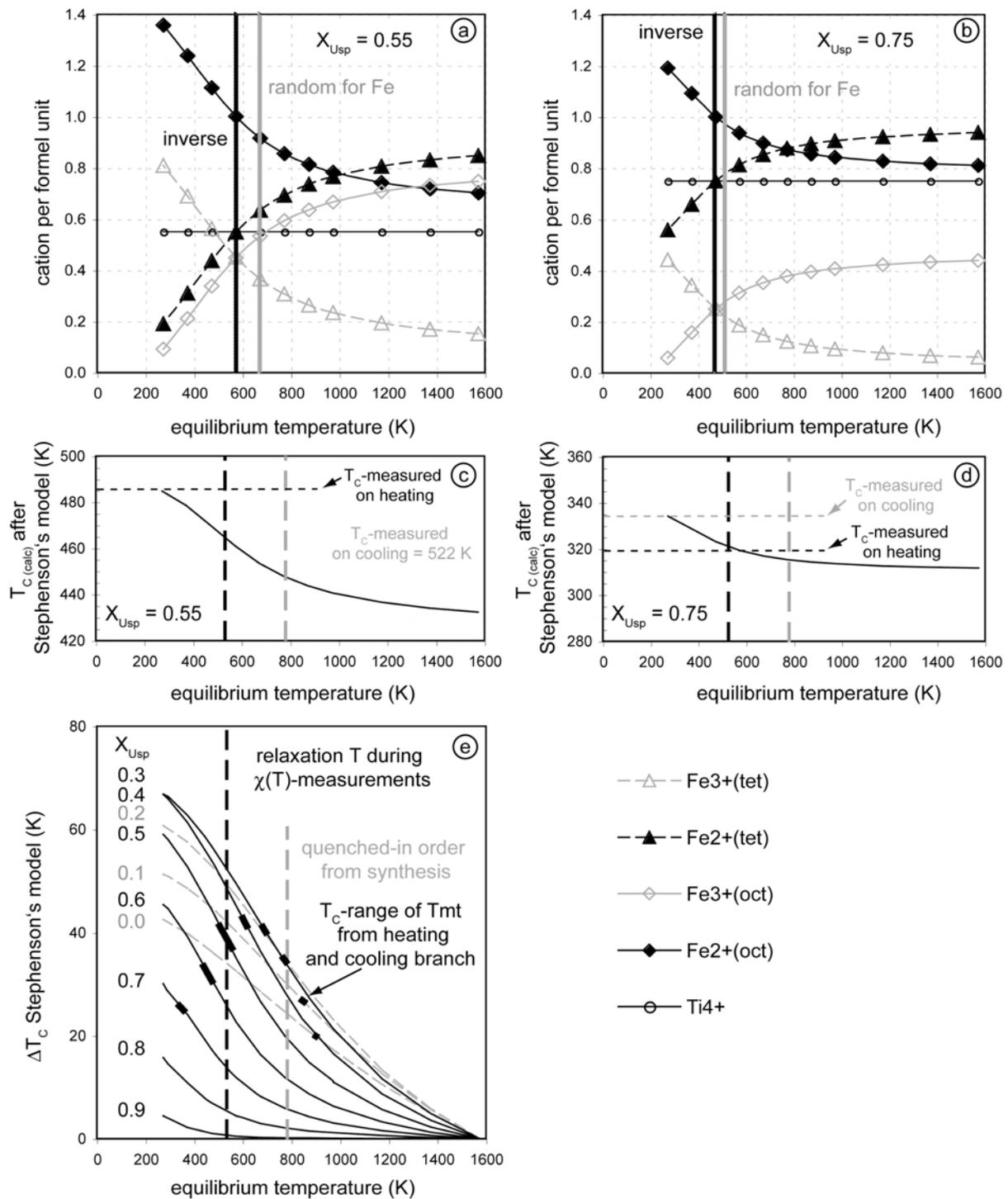


Abbildung 3.24: Zusammenhang zwischen  $T_C$  und Kationverteilung von Tmt. Temperaturabhängige Kationverteilung nach dem Modell von Trestman-Matts et al. (1983) für einen Tmt mit  $X_{Usp} = 0.55$  (a) und  $X_{Usp} = 0.75$  (b); (c) und (d)  $T_C$ , kalkuliert nach dem Modell von Stephenson (1972) für die Kationverteilung, dargestellt in (a) bzw. (b); (e) Differenz ( $\Delta T_C$ ) der kalkulierten  $T_C$  für eine Kationverteilung bei 1573 K und der kalkulierten  $T_C$  für Kationverteilungen bei geringeren Temperaturen, schwarz gestrichelte Linie: Relaxations-Temperatur (573 K), grau gestrichelte Linie: Temperatur, bei der die Kationordnung beim Abschrecken „eingefroren“ wird.

Während der  $\chi(T)$ -Messungen werden die Proben im Temperaturintervall von 300 K bis 973 K mit einer Heizrate von 10 K/min auf- und abgeheizt. Bei diesen Messvorgängen kann es oberhalb einer charakteristischen Temperatur (Relaxations-Temperatur) zur Änderung der Kationverteilung im Tmt kommen, welche sich metastabil beim Abkühlen bis Raumtemperatur halten kann. Die Änderung der Kationverteilung während der Messungen führt zu einer Änderung der  $T_C$  auf dem Abkühlpfad, vorausgesetzt, die Änderung der Kationverteilung vollzieht sich oberhalb der  $T_C$  der Tmt. Bei  $\chi(T)$ -Messungen von Magnesioferrit konnten Harrison & Putnis (1996) Änderungen in der  $T_C$  auf den Abkühlpfaden nachweisen.

Wie bereits oben beschrieben, konnte bei einer Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Probe (6F72x4.4) mit  $X_{Usp} = 0.733$  und einer nichtreversiblen  $T_C$  ( $\Delta T_C = 20$  K) beim Aufheizen zu unterschiedlichen Maximaltemperaturen ein stetiger Anstieg der Irreversibilität ab einer Temperatur von 573 K erkannt werden (Abb. 3.16). Unterhalb dieser Temperatur sind die  $T_C$  auf dem Aufheiz- und Abkühlpfad gleich, d.h. die Kationverteilung des Tmt ändert sich nicht. Die Temperatur von 573 K kann somit als Relaxations-Temperatur angesehen werden. Die  $T_C$  des in dieser Probe enthaltenen Tmt beträgt 319 K und liegt damit deutlich unterhalb der Relaxations-Temperatur, d.h. die Kationverteilung des Tmt während des ersten Aufheiz-Abkühl-Zyklus ist diejenige, die sich beim Abschreckvorgang einstellt. Beim Aufheizen der Probe über die Relaxations-Temperatur mit einer Heizrate von 10 K/min ändert sich die Kationverteilung wie in Abbildung 3.24 b dargestellt. Beim Abkühlen der Probe „friert“ eine neue Kationverteilung im Tmt ein. Der höhere  $T_C$ -Wert, der von der Abkühlkurve der  $\chi(T)$ -Messung bestimmt wurde, spiegelt vermutlich die Kationverteilung wieder, die sich bei der Relaxations-Temperatur (um 573 K) einstellt. Diese Kationverteilung bleibt im Tmt beim Abkühlen bis Raumtemperatur metastabil erhalten. Dafür spricht, dass bei wiederholenden  $\chi(T)$ -Messungen des gleichen Probenstückes die  $T_C$  des Tmt mit dem  $T_C$ -Wert, bestimmt aus der ersten Abkühlkurve, nahezu identisch ist (Abb. 3.17 und Tab. 3.6).

Berechnungen der  $T_C$  nach dem Modell von Stephenson (1972) ergeben sowohl bei der Aufheiz- als auch bei der Abkühlkurve niedrigere  $T_C$ -Werte als die in

dieser Arbeit ermittelten (Abb. 3.24 d). Die aus der  $\chi(T)$ -Messung bestimmte Irreversibilität der Probe 6F72x4.4 ( $\Delta T_C = 20$  K) ist im Vergleich zu der nach Stephenson (1972) kalkulierten Irreversibilität ( $\Delta T_C = 4$  K) deutlich größer. Harrison & Putnis (1999) beschrieben ebenfalls, dass die Berechnungen nach dem Stephenson-Modell die beobachtete Irreversibilität in den  $\chi(T)$ -Messungen unterschätzt.

Das Modell von Stephenson (1972) ist allerdings sehr hilfreich, um den Anstieg der Irreversibilität im Zusammensetzungsbereich von  $1.0 > X_{Usp} > 0.4$  zu erklären. Abbildung 3.24 e zeigt, dass der Unterschied zwischen den nach dem Stephenson-Modell berechneten  $T_C$ -Werten, die sich bei einer Gleichgewichts-Kationverteilung bei 600 K (ca. Relaxations-Temperatur) und einer Gleichgewichts-Kationverteilung bei 750 bis 800 K („eingefrorene“ Kationverteilung nach dem Abschrecken) einstellen, signifikant mit fallendem  $X_{Usp}$  bis zu  $X_{Usp} = 0.4$  steigt.

Für Tmt mit einer Zusammensetzung von  $X_{Usp} = 0.4$  ändert sich die Situation. Die  $T_C$  der Tmt ist höher als die Relaxations-Temperatur (Abb. 3.24 e). Oberhalb der Relaxations-Temperatur kommt es während der  $\chi(T)$ -Messungen zur Neuordnung der Kationen auf Tetraeder- und Oktaederplätzen. Die gemessenen  $T_C$ -Werte sind die  $T_C$  der Tmt mit der neu geordneten Kationverteilung. Die  $\chi(T)$ -Kurven sind mehr oder minder reversibel.

Harrison & Putnis (1998) konnten bei ihren  $\chi(T)$ -Messungen an  $Fe_3O_4$ - $MgAl_2O_4$ -Mischkristallen bei Magnetit-reichen Endgliedern eine „negative“ Irreversibilität, vergleichbar mit der „negativen“ Irreversibilität der Probe 6F92x0.15b ( $X_{Usp} = 0.169$ ;  $\Delta T_C = -6$  K), feststellen. Sie erklären diese Beobachtung damit, dass die  $T_C$  ihrer Magnetit-reichen Spinelle in das Temperaturintervall der Kationordnungshysterese fällt.

Wie in Abbildung 3.15 zu erkennen ist, zeigen Tmt in Paragenese mit Wus unabhängig vom Chemismus der Tmt eine geringe Irreversibilität im Temperaturbereich des maximalen Suszeptibilitätspeaks. Der Hauptunterschied zwischen den Tmt, koexistierend mit  $Ilm_{ss}$  und den Tmt, koexistierend mit Wus besteht in der Kationfehlstellenkonzentration. Tmt in Koexistenz mit Wus,

synthetisiert bei 1300 °C, weisen geringere Kationfehlstellen auf, als Tmt in Koexistenz mit Ilm<sub>ss</sub>. Vermutlich behindert die geringere Kationfehlstellendichte eine Änderung der Kationordnung während der  $\chi(T)$ -Messungen. Dies ist auch beim Vergleich der Relaxations-Temperatur festzustellen. Die Relaxations-Temperatur für einen Tmt mit der Zusammensetzung  $X_{\text{Usp}} = 0.711$  in Paragenese mit Wus ist bis zu 200 K höher als die Relaxations-Temperatur eines Tmt gleichen Chemismus in Koexistenz mit Ilm<sub>ss</sub> (Abb. 3.16).

Beim Vergleich der Tmt+Ilm<sub>ss</sub> Proben, die bei 1100 °C und 1300 °C synthetisiert wurden, zeigen ebenfalls Tmt mit geringerer Kationfehlstellenkonzentration (1100 °C Synthesen) geringere Irreversibilitäten als Tmt mit größerer Kationfehlstellenkonzentration (1300 °C Synthesen) (Abb. 3.15).

### 3.3.6 $\chi(T)$ -Kurven von chemisch inhomogenen Titanomagnetiten

Proben, deren Tmt chemisch inhomogen sind (beschrieben in Kap. 3.2.3), zeigen im Gegensatz zu Proben mit homogenen Tmt keinen scharfen Abfall in den  $\chi(T)$ -Kurven bei Temperaturen oberhalb der  $T_C$ , sondern einen stufenähnlichen Verlauf (Abb. 3.25 d und e) oder einen allmählichen Abfall (Abb. 3.26).

$\chi(T)$ -Kurven mit einem stufenähnlichen Verlauf sind besonders häufig bei einphasigen Tmt-Proben zu beobachten (Abb. 3.25 d und e), die eine chemische Zonierung der Probe (Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis steigt zum Probenrand hin an) aufweisen (Lattard et al., 2006; vgl. Kap. 3.2.3). Die chemische Zonierung der Probe ist durch Diffusionsprozesse während der Synthese verursacht (Sauerzapf, 2006; Langner, 2007). Im Kernbereich solcher Proben weisen die Tmt eine chemisch homogene Zusammensetzung auf. Da bei der Auswahl des magnetisch zu messenden Probenstückes nicht darauf geachtet wurde, ob es sich bei dem Probenstück um ein Randstück oder ein Kernstück der Probenplatte handelt, kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Tmt der Probe eine diskrete chemische Zusammensetzung aufweisen. Es handelt sich vielmehr um ein Tmt-Zusammensetzungsspektrum (Abb. 3.25 b).

Aus den  $\chi(T)$ -Kurven solcher Proben kann folgendes geschlossen werden: (1) Die Temperatur des ersten Abfalls der  $\chi$ -Werte in den  $\chi(T)$ -Kurven stellt die  $T_C$  des Ti-reichsten Tmt in der Probe (äußerer Probenrand) dar und (2) ein bei höheren Temperaturen folgender starker Abfall der  $\chi$ -Werte ist das magnetische Signal eines Fe-reicheren Tmt (Kernstück der Probe, Abb. 3.25 d und e).

Ein weiterer Typ von  $\chi(T)$ -Kurvenverläufen inhomogener Tmt ist charakterisiert durch einen allmählichen Abfall der  $\chi$ -Werte (Abb. 3.26) und tritt sowohl bei einphasigen als auch bei zweiphasigen Syntheseprodukten auf, die nach Ablauf der Syntheszeit „extern“ (außerhalb des Ofens) abgeschreckt wurden (siehe Kap. 2.1.6). Dabei kommt es zur Oxidation des Randbereiches der Tablette, bei der sich  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen in Fe-reichen Tmt bilden. Beide Mineralphasen sind allerdings so klein (oft  $< 4 \mu\text{m}$ , Abb. 3.26 b; vgl. Kap. 3.2.3), dass ihre chemische Zusammensetzung nicht an der Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt werden kann. Die  $T_C$  des Ti-reichsten Tmt solcher Proben, der sich im Kernbereich der Probe befindet und somit nicht oxidiert wurde, kann durch den Peak in der  $\chi(T)$ -Kurve abgeschätzt werden.

Auf die Verwendung der  $T_C$  von inhomogenen Proben bezüglich der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurde verzichtet. Mit solchen Proben kann allerdings die Empfindlichkeit der  $\chi(T)$ -Messungen deutlich gemacht werden.

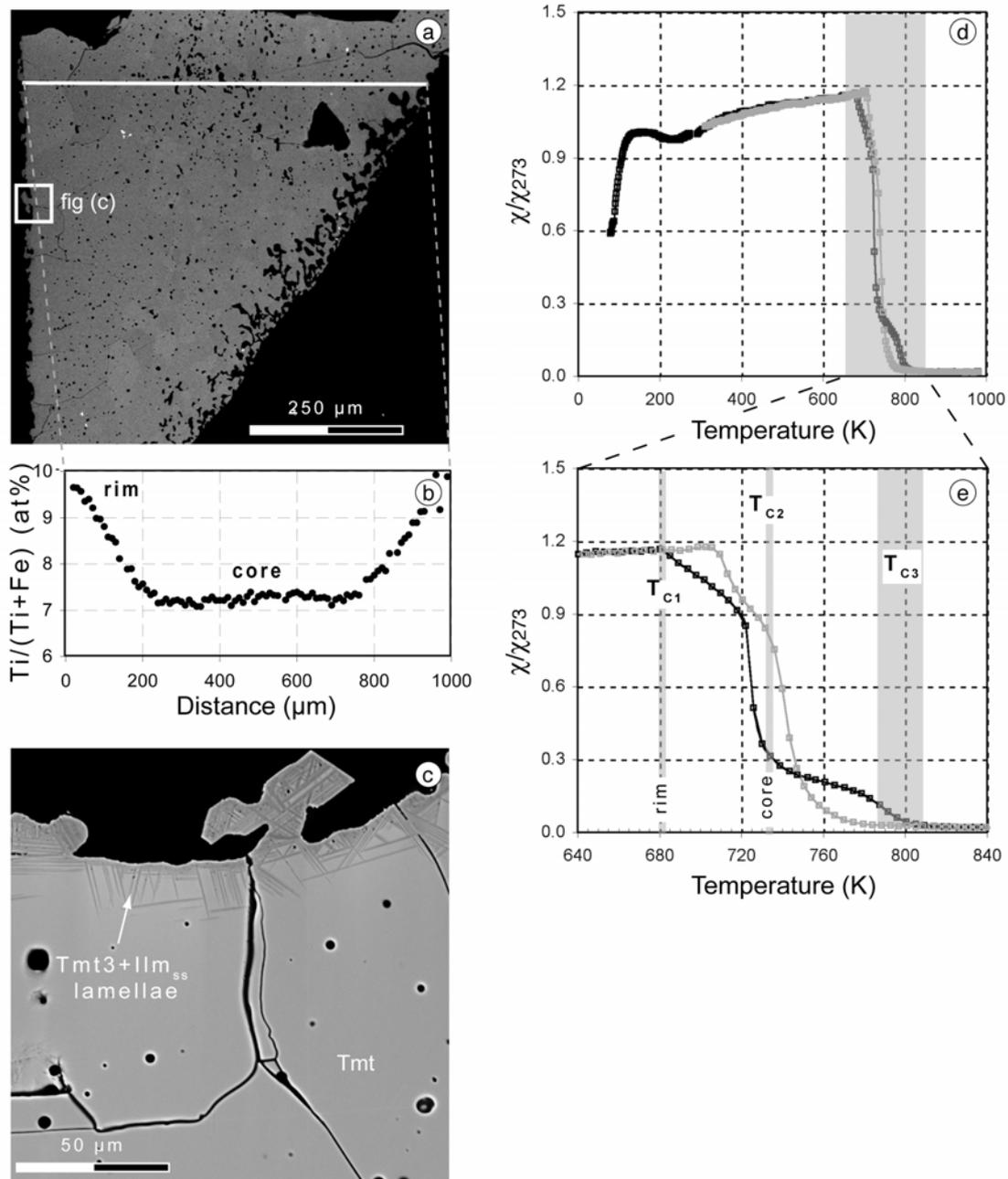


Abbildung 3.25: Effekt der chemischen Inhomogenität auf die magnetischen Eigenschaften von synthetischen, polykristallinen, einphasigen Tmt (Probe 6F92x1.6, Ausgangszusammensetzung  $X_{Usp} = 0.24$ ). (a) BSE-Bild eines Probenstückes; (b) Ti/(Ti+Fe)-Werte entlang des in (a) dargestellten Profils; (c) BSE-Bild des Randbereichs der Probe (Ausschnitt dargestellt in (a)), erkennbar sind  $Ilm_{ss}$ -Entmischungslamellen in einem Fe-reichen Tmt (Tmt3), resultierend aufgrund von Oxidation während des „externen“ Abschreckens; (d)  $\chi(T)$ -Kurve im Temperaturintervall 77 bis 973 K, Aufheizkurve - schwarz, Abkühlkurve - grau; (e) Vergrößerung der  $\chi(T)$ -Kurve im Temperaturintervall des stufenförmigen Abfalls von  $\chi$ ,  $T_{c1}$  kann dem Ti-reichen Randbereich des Tmt,  $T_{c2}$  kann dem Fe-reicheren Tmt im Kernbereich der Probe zugeordnet werden,  $T_{c3}$  ist das magnetische Signal der Fe-reichen Tmt-Wirtskristalle, die durch Oxidation am Randbereich der Probe entstanden sind.

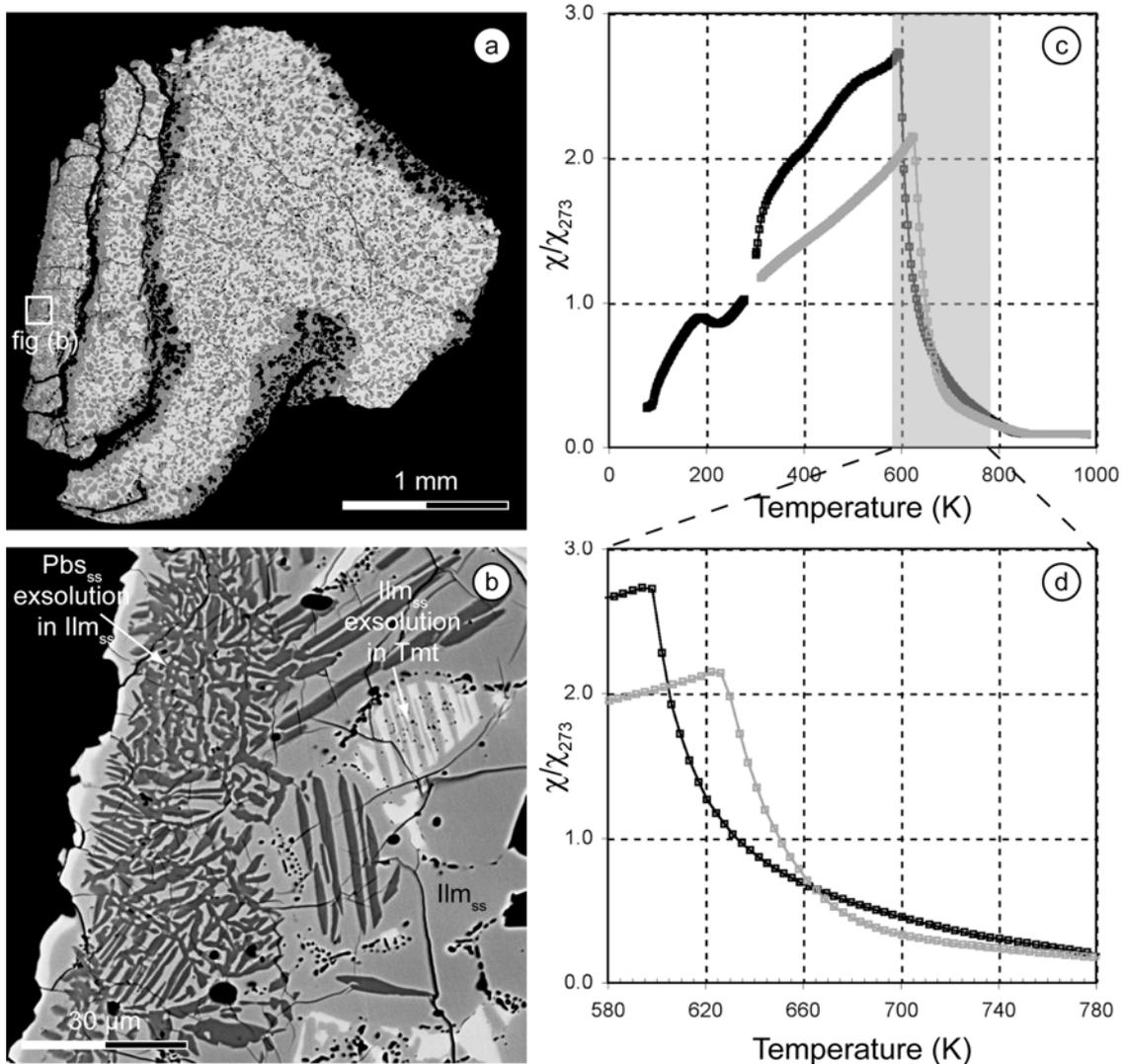


Abbildung 3.26: Effekt der chemischen Inhomogenität auf die magnetischen Eigenschaften von synthetischen, polykristallinen Tmt (Probe 6F76x0.75a, Tmt+Ilm<sub>ss</sub>,  $X_{Usp} = 0.429$ ). (a) BSE-Übersichtsbild des Probenstückes; (b) BSE-Bild des Randbereichs der Probe (Ausschnitt dargestellt in (a)), erkennbar sind Pbs<sub>ss</sub>-Entmischungslamellen in Ilm<sub>ss</sub> und Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungslamellen im Tmt, resultierend aufgrund von Oxidation während des „externen“ Abschreckens, eine Oxidation fand nur am Randbereich der Probe statt, eine Oxidation entlang von Rissen innerhalb der Probe konnte nicht beobachtet werden; (c)  $\chi(T)$ -Kurve im Temperaturintervall 77 bis 973 K, Aufheizkurve - schwarz, Abkühlkurve - grau; (d) Vergrößerung der  $\chi(T)$ -Kurve im Temperaturintervall des allmählichen Abfalls von  $\chi$ .

### 3.4 Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung

#### 3.4.1 Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung vom Volumenanteil der magnetischen Phase in der Probe

Die Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ) ist die maximale Magnetisierung, die ein Material erhalten kann. Die Sättigungsmagnetisierung von Tmt ist sowohl von der Temperatur als auch vom Chemismus der Tmt abhängig (z.B. Lewis, 1968; Ozima & Larson, 1970; Özdemir & O'Reilly, 1978; Nishitani & Kono, 1983; Moskowitz, 1987).

In Abbildung 3.27 ist  $M_s$  bei Raumtemperatur gegenüber dem Chemismus der Tmt aufgetragen. Mit zunehmendem  $X_{Usp}$  nimmt die Sättigungsmagnetisierung der Tmt bei Raumtemperatur ab (Lewis, 1968; Ozima & Larson, 1970; Özdemir & O'Reilly, 1978; Nishitani & Kono, 1983; Moskowitz, 1987). Ab einem  $X_{Usp} > 0.8$  besitzen die Tmt bei Raumtemperatur paramagnetische Eigenschaften, d.h. die Sättigungsmagnetisierung ist gleich Null.

Um Vergleiche mit Literaturdaten durchführen zu können und eventuelle Unterschiede zwischen den aus den  $\chi(T)$ -Messungen und den aus den  $M_s(T)$ -Messungen bestimmten  $T_C$  zu erkennen (Kap. 3.6), wurde an 21 ausgewählten Proben die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung gemessen. Hierzu stand am Geophysikalischen Institut der Universität München eine VFTB (engl. = vibrating field translation balance) zur Verfügung. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 305 bis 973 K mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Das verwendete Probenmaterial besaß eine Masse von 5 bis 25 mg und wurde in einem homogenen Magnetfeld von 5 kOe (0.6 T) gemessen. Um eventuelle Reaktionen der Probe beim Aufheizen mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu vermeiden, wurde die Probenkammer mit Argon gespült.

Die in dieser Arbeit gemessenen zweiphasigen Proben zeigen gegenüber den einphasigen Proben der Literaturdaten bei gleichem Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis der Tmt niedrigere Werte der Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur (Tab. 3.8, Abb. 3.27 b). Die Sättigungsmagnetisierung ist eine volumenspezifische Größe. Im Hinblick auf mehrphasige Proben spielt dies eine bedeutende Rolle. Die

Sättigungsmagnetisierung für mehrphasige Proben ergibt sich aus:

$$M_s = \sum \frac{m_s \cdot v_{ph}}{V_{sample}}$$

wobei  $m_s$  die Sättigungsmagnetisierung der einzelnen magnetischen Phasen und  $v_{ph}$  deren Volumen ist.  $V_{sample}$  stellt das Gesamtvolumen der Probe dar.

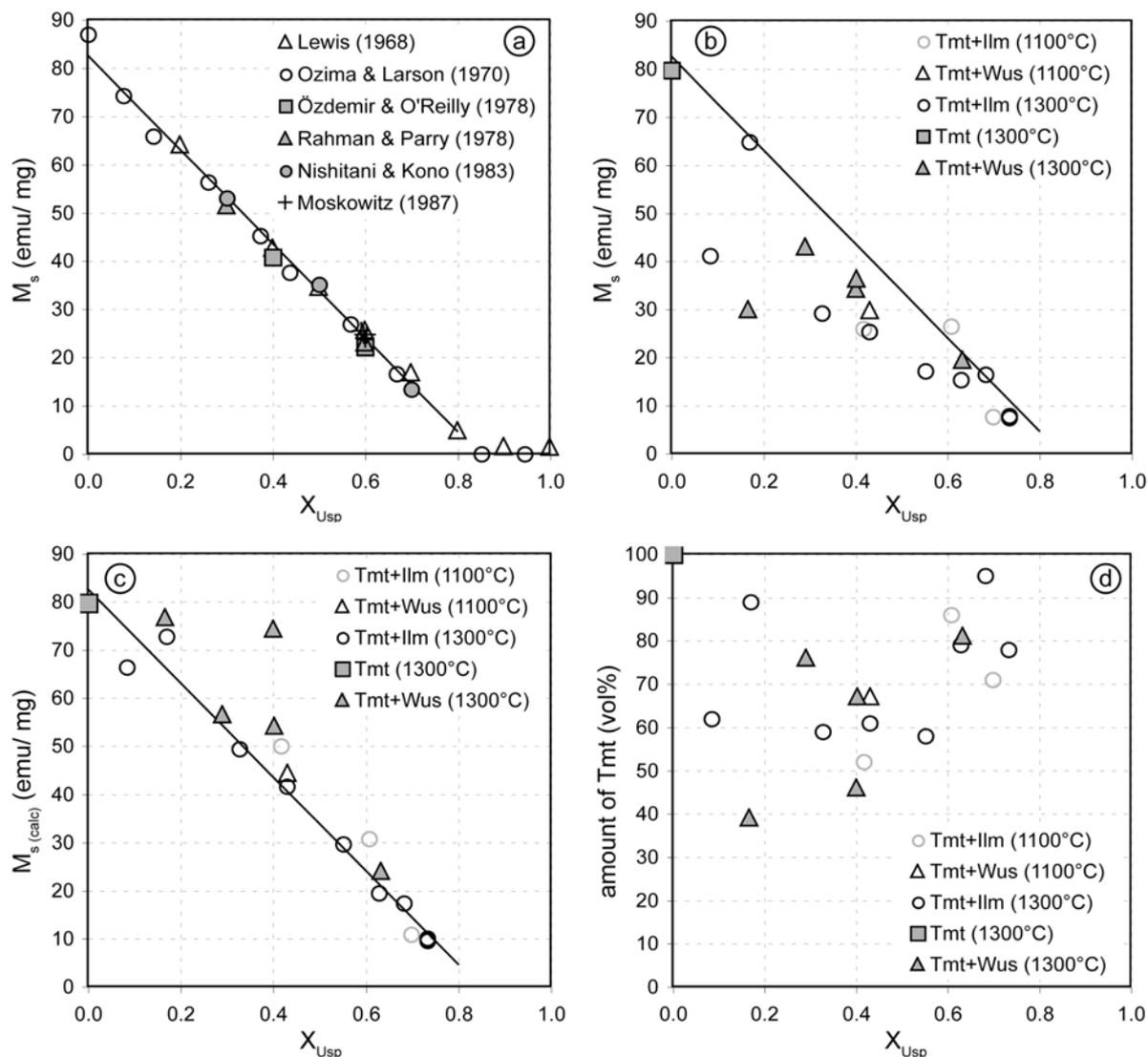


Abbildung 3.27: Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur vom Chemismus der Tmt. (a) Literaturdaten von einphasigen Tmt, Regressionsgerade (ermittelt in dieser Arbeit) der dargestellten Daten ist als schwarze Linie im Diagramm eingezeichnet ( $M_s = -97.448X_{Usp} + 82.571$ ;  $R^2 = 0.9936$ ). (b)  $M_s$ -Werte der in dieser Arbeit gemessenen Proben, schwarze Linie: Regressionsgerade der Literaturdaten. (c) kalkulierter  $M_s$ -Wert der Tmt, wenn die Proben ein einphasiger Tmt gewesen wären, schwarze Linie: Regressionsgerade der Literaturdaten. (d) Volumenanteil der Tmt in der Probe.

In Abbildung 3.27 c ist ein kalkulierter  $M_s$ -Wert der Tmt, der sich aus der oben beschriebenen Gleichung wie folgt ergibt:  $M_s(\text{calc})(\text{Tmt}) = M_s(\text{sample}) / V(\text{Tmt})$ , gegenüber dem  $X_{\text{Usp}}$  aufgetragen. Bei dieser Berechnung wurden die in Paragenese stehenden Mineralphasen (Ilm<sub>ss</sub> oder Wus) nicht mit berücksichtigt. Dies hat zweierlei Gründe: (1) die  $M_s$ -Werte von Ilm<sub>ss</sub> sind deutlich geringer als die der Tmt (Vergleich  $M_s$  von Hämatit ist rund 0.5 % der  $M_s$  von Magnetit; Dunlop & Özdemir, 1997; S. 69), (2) Ilm<sub>ss</sub> mit einer Zusammensetzung von  $X_{\text{Ilm}} > 0.7$  und Wus sind bei Raumtemperatur paramagnetisch (Dunlop & Özdemir, 1997; siehe Kap. 5), d.h. sie „leisten“ keinen Anteil an der Sättigungsmagnetisierung der Probe.

Beim Vergleich der  $M_s$ -Werte einphasiger Tmt aus der Literatur mit den kalkulierten  $M_s$ -Werten der Tmt-führenden Proben dieser Arbeit ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. Einzige Ausnahmen bilden die Proben, in denen Tmt in Paragenese mit Wus steht. Die  $M_s$ -Werte der Tmt dieser Proben werden oft bei der Kalkulation überschätzt. Dies ist darin begründet, dass im Wus feine Tmt-Entmischungen vorhanden sind, die sich während des Abschreckvorgangs von Hochtemperatursynthesen bilden (Simons & Woermann, 1978; Senderov et al., 1993; Abb. 3.3 d). Die entmischten Tmt besitzen vermutlich eine Fe-reiche Zusammensetzung (siehe auch Abb. 3.17), d.h. sie besitzen einen Anteil an der Sättigungsmagnetisierung der Probe, der bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

#### 3.4.2 Bestimmung der Curie-Temperatur aus $M_s(T)$ -Kurven

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die  $T_C$ , die aus den Aufheizpfaden der  $M_s(T)$ -Kurven von synthetischen Tmt im Fe-Ti-O System bestimmt wurden. Die  $T_C$  von Aufheiz- und Abkühlpfaden sind unterschiedlich, der Grund hierfür wird in Kapitel 3.4.3 erklärt.

In einer  $M_s(T)$ -Kurve äußert sich der Übergang vom ferrimagnetischen Ordnungszustand zum paramagnetischen Ordnungszustand der Tmt durch eine starke Abnahme der  $M_s$ -Werte. Wird  $M_s = 0$ , so ist das Material paramagnetisch. In der Praxis wird die Bestimmung der  $T_C$  aus  $M_s(T)$ -Kurven nach zwei Methoden

vollzogen. Die erste, graphische Bestimmungsmethode wurde von Grommé et al. (1969) vorgeschlagen. Dabei werden an die  $M_s(T)$ -Kurve zwei Tangenten angelegt, eine im Bereich der starken Abnahme der  $M_s(T)$ -Kurve, eine andere am Untergrund ( $M_s = 0$ ) (Abb. 3.28 b). Der Schnittpunkt der beiden Tangenten, projiziert auf die Temperaturachse, ergibt die  $T_C$ . Eine weitere Bestimmungsmethode wurde von Moskowitz (1981) vorgestellt. Bei dieser Methode wird der  $M_s(T)$ -Kurvenverlauf durch eine Wurzelfunktion im Temperaturintervall von  $T_C - 100$  K bis  $T_C$  angenähert. Hier ist der Schnittpunkt der Wurzelfunktion mit der Temperaturachse die  $T_C$  (Abb. 3.28 b). Moskowitz (1981) konnte nachweisen, dass die mit der „Grommé-Methode“ bestimmten  $T_C$  im Fall von komplexen Kurvenverläufen, bedingt durch chemische Inhomogenitäten der Tmt, überschätzt werden. Eine ähnliche Feststellung konnte beim Vergleich der  $T_C$ , bestimmt nach der „Grommé-“ und nach der „Moskowitz-Methode“, in dieser Arbeit gemacht werden. Auch bei nichtkomplexen  $M_s(T)$ -Kurvenverläufen sind die  $T_C$ -Werte der „Grommé-Methode“ oft 2 bis 5 K höher als die  $T_C$ -Werte der „Moskowitz-Methode“ (Tab. 3.8). Ein maximaler Unterschied von 9 K ist bei der Probe F76(c)3 ( $T_{mt} + I_{lm_{ss}}$ ,  $X_{Usp} = 0.416$ ) zu erkennen (Abb. 3.28).

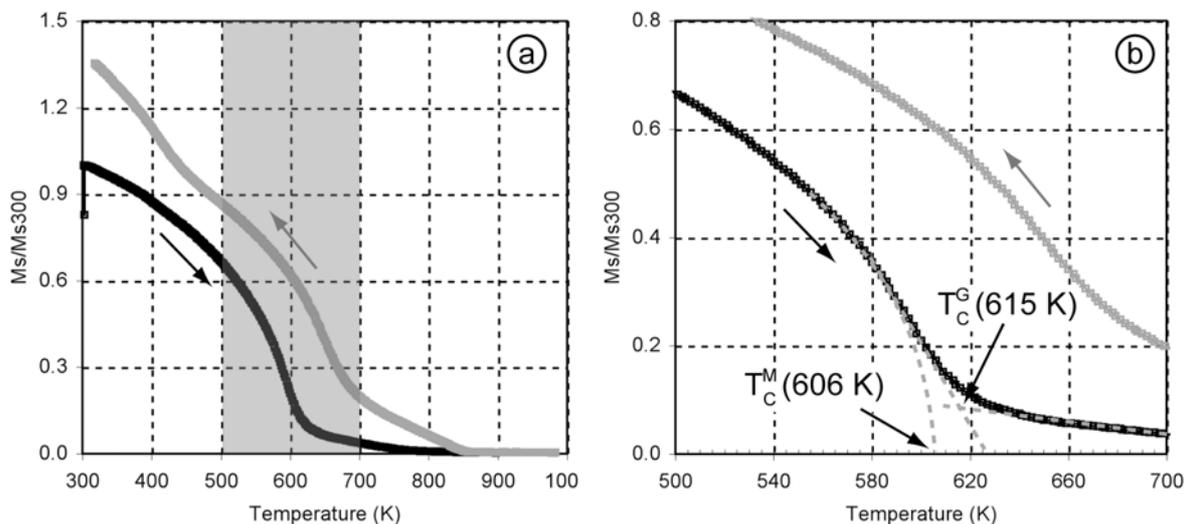


Abbildung 3.28: Bestimmung der  $T_C$  an  $M_s(T)$ -Messungen nach den Methoden von Grommé et al. (1969) und Moskowitz (1981). (a)  $M_s(T)$ -Messung der Probe F76(c)3 ( $T_{mt} + I_{lm_{ss}}$ ,  $X_{Usp} = 0.416$ ), Aufheizkurve: schwarz, Abkühlkurve: grau, grauer Bereich stellt den Temperaturbereich des heraus vergrößerten Bildes in (b) dar. (b) Vergrößerung der  $M_s(T)$ -Kurve im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 K, Aufheizkurve: schwarz, Abkühlkurve: grau, Bestimmung der  $T_C$  nach Grommé et al. (1969) -  $T_C^G$ , Bestimmung der  $T_C$  nach Moskowitz (1981) -  $T_C^M$ .

In dieser Arbeit wurden die  $T_C$ -Werte aus  $M_s(T)$ -Kurven mit der Methode von

Moskowitz (1981) bestimmt. Hierzu stand das Programm RockMagAnalyzer 1.0 von Leonhardt (2006) zur Verfügung.

Um die Reproduzierbarkeit der  $M_s(T)$ -Messungen an der VFTB zu bestimmen, wurden zwei Stücke der Probe 6F72x2.4 ( $T_{mt}+Ilm_{ss}$ ,  $X_{Usp} = 0.628$ ) in einem zeitlichen Abstand von 9 Monaten gemessen. Die aus den  $M_s(T)$ -Kurven bestimmten  $T_C$  variierten um 5 K (Abb. 3.29 a). Des Weiteren wurden die  $M_s(T)$ -Kurven von drei Stücken der Probe 6F72x4.4 ( $T_{mt}+Ilm_{ss}$ ,  $X_{Usp} = 0.733$ ), die zu unterschiedlichen Maximaltemperaturen aufgeheizt wurden, gemessen. Bei diesen Messungen konnte keine Abweichung der  $T_C$  festgestellt werden (Abb. 3.29 b). Die Reproduzierbarkeit der  $M_s(T)$ -Messungen liegt somit in einem Bereich von  $\pm 5$  K.

Bei Messungen von Standardsubstanzen (Ni,  $Fe_2O_3$  und  $Fe^\circ$ ) zeigte sich, dass die  $T_C$ , bestimmt nach der Methode von Moskowitz (1981), um bis zu 7 K höher sind, als die in der Literatur für diese Substanzen angegebenen Werte. Bei synthetischem Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) hingegen liegt die nach der „Moskowitz-Methode“ bestimmte  $T_C$  in dem in der Literatur für diese Substanz angegebenen Temperaturintervall (Tab. 3.7).

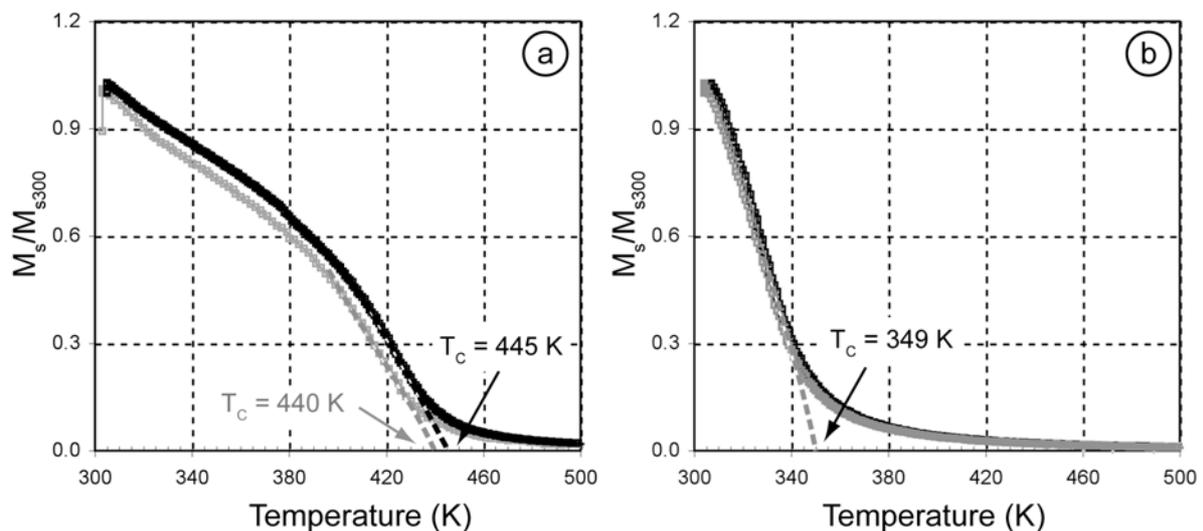


Abbildung 3.29: Reproduzierbarkeit der  $M_s(T)$ -Kurven, (a)  $M_s(T)$ -Kurven der Probe 6F72x2.4 ( $T_{mt}+Ilm_{ss}$ ,  $X_{Usp} = 0.628$ ), graue und schwarze Kurve sind jeweils Aufheizkurven aus verschiedenen Messzyklen, (b)  $M_s(T)$ -Kurven der Probe 6F72x4.4 ( $T_{mt}+Ilm_{ss}$ ,  $X_{Usp} = 0.733$ ), graue und schwarze Kurve sind jeweils Aufheizkurven von unterschiedlichen  $M_s(T)$ -Messungen.

Tabelle 3.7:  $T_C$  von Standardsubstanzen, ermittelt aus  $M_s(T)$ -Kurven mit der Methoden von Grommé et al. (1969) und Moskowitz (1981). Alle Angaben sind in Kelvin.

Substances	Literature	Estimates from $M_s$ -T	
		Moskowitz	Grommé
Ni (99.998%)	631	636	636
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (6F100x2.4)	848-858	850	852
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.9%)	948	952	953
Fe° (99.998%)	1043	1050	1055

#### 3.4.3 Nichtreversible Kurvenverläufe bei $M_s(T)$ -Messungen

Die Aufheiz- und Abkühlkurven der  $M_s(T)$ -Messungen weisen, bis auf die Kurve der Probe 6F100x2.4 ( $T_{mt}$ ,  $X_{Usp} = 0.0$ ), deutliche Irreversibilitäten auf. Bei allen Messungen weichen die Abkühlkurven im Temperaturbereich von 820 bis 850 K von den Aufheizkurven ab (Tab. 3.8, z.B. Abb. 3.30). Dies deutet auf die Bildung eines Fe-reichen Tmt (Zusammensetzungsintervall ermittelt mit Regressionskurve Typ 1, Tab. 3.4:  $0.012 < X_{Usp} < 0.075$ ) hin. Ein weiteres Indiz für die Bildung eines Fe-reichen Tmt stellt die Zunahme aller  $M_s$ -Werte der Abkühlkurven gegenüber den Aufheizkurven bei Raumtemperatur dar (Tab. 3.8).

Die Kurvenform der Abkühlkurve ähnelt der Form der Aufheizkurve in einem Temperaturintervall von 305 K bis ca.  $T_C + 100$  K ( $T_C$ , bestimmt aus der Aufheizkurve). Oberhalb einer Temperatur von ca.  $T_C + 100$  K nimmt der  $M_s$ -Wert der Aufheizkurve mit steigender Temperatur linear ab (Abb. 3.30 b). Der lineare Verlauf in der Abkühlkurve ist ein Hinweis auf die Bildung von Tmt verschiedener Zusammensetzungen (z.B. Sanver & O'Reilly, 1970). Dabei stellt der Divergenzpunkt zwischen der Aufheiz- und Abkühlkurve die  $T_C$  des Fe-reichsten Tmt dar. Da der magnetische Nachweis einer neugebildeten Mineralphase nur in der Abkühlkurve vorhanden ist, ist davon auszugehen, dass sich die Bildung dieser Phase während der Messung bei einer Temperatur oberhalb von 850 K vollzieht.

Untersuchungen der an der VFTB gemessenen Proben am Rasterelektronenmikroskop lassen an den Randbereichen der Proben und an Rissen nach den  $M_s(T)$ -Messungen  $Ilm_{ss}$ -Entmischungen im Tmt erkennen. Eine Ausnahme stellt die Probe

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

6F100x2.4 (Tmt,  $X_{Usp} = 0.0$ ) dar. Die Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungen im Tmt müssen sich während der  $M_s(T)$ -Messungen gebildet haben, da vor den Messungen keine Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungen im Tmt beobachtet wurden. Vermutlich kam es aufgrund einer unzureichenden Argon-Spülung der Probenkammer während der magnetischen Messungen zu Reaktionen der Probe mit atmosphärischem Sauerstoff. Bei der Oxidation kam es zur Bildung von Fe-reichen Tmt und Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungslamellen (Abb. 3.30 a). Die Entmischungslamellen haben Größen von  $< 1 \mu\text{m}$  und Abstände zueinander von  $< 1 \mu\text{m}$ .

Tabelle 3.8: Tabelle der  $T_c$  von synthetischen Tmt, bestimmt nach den Methoden von Grommé et al. (1969) und Moskowitz (1981) an  $M_s(T)$ -Kurven sowie Hystereseparameter (remanente Magnetisierung ( $M_r$ ), Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ), Koerzitivfeldstärke ( $H_c$ )) bei Raumtemperatur vor und nach den  $M_s(T)$ -Messungen an der VFTB.

Sample	paragenesis	$X_{Usp}$	amount of Tmt (Vol%)	$T_c$ (K)			before $M_s(T)$			after $M_s(T)$		
				Gro <sup>a</sup>	Mos <sup>b</sup>	div <sup>c</sup>	$M_r$ (emu/mg)	$M_s$ (emu/mg)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/mg)	$M_s$ (emu/mg)	$H_c$ (Oe)
F76(c)3	Tmt+Ilm	0.416	52	615	606	848	2.2	26.0	33.0	5.7	35.6	110.0
3F76Qe	Tmt+Ilm	0.607	86	460	460	848	2.0	26.5	17.0	2.9	28.3	31.0
F63(f)3	Tmt+Ilm	0.698	71	373	368	845	1.0	7.7	21.5	2.3	10.6	88.5
3F92x30	Tmt+Wus	0.431	67	565	562	838	0.9	29.7	25.8	6.5	40.7	175.1
6F92x0	Tmt+Ilm	0.084	62	828	828	846	1.2	41.2	19.0	3.7	42.8	63.5
6F92x0.15b	Tmt+Ilm	0.169	89	785	786	848	1.2	64.8	15.0	24.4	69.0	65.0
6F80x0.5a	Tmt+Ilm	0.327	59	690	690	841	1.6	29.2	23.0	4.6	34.1	100.0
6F76x0.75b	Tmt+Ilm	0.429	61	610	612	838	1.4	25.4	28.5	3.2	29.3	91.5
6F72x1.5	Tmt+Ilm	0.551	58	518	520	839	1.1	17.2	30.0	4.6	22.1	187.5
6F72x2.4	Tmt+Ilm	0.628	79	438	440	834	0.7	15.4	15.0	4.6	18.2	180.0
6F76x3.4	Tmt+Ilm	0.682	95	403	398	841	0.3	16.5	4.0	5.5	27.9	210.0
6F72x4.4_573*	Tmt+Ilm	0.733	78	347	349		0.2	7.8	5.5	0.4	9.7	10.0
6F72x4.4_773*	Tmt+Ilm	0.733	78	347	349	718	0.4	7.5	7.0	0.6	11.0	12.0
6F72x4.4_973*	Tmt+Ilm	0.733	78	347	349	834	0.3	7.9	10.0	4.0	14.2	157.5
6F100x2.4	Tmt	0.000	100	850	851	850	0.3	79.7	4.8	0.5	77.4	7.5
6F97x11	Tmt+Wus	0.167	39	750	751	843	2.7	29.9	63.5	7.0	38.6	157.5
6F92x14	Tmt+Wus	0.291	76	675	670	852	11.2	81.2	32.0	4.2	58.1	90.0
6F92x18	Tmt+Wus	0.401	46	603	595	852	5.1	34.2	150.0	12.5	50.5	230.0
6IT90x18	Tmt+Wus	0.403	67	595	593	852	2.3	36.3	62.5	6.6	49.9	157.5
6F80x34	Tmt+Wus	0.633	81	410	412	834	0.7	19.4	16.0	6.0	28.2	150.0

<sup>a</sup> Curie Temperatur, bestimmt nach der Methode von Grommé et al. (1969)

<sup>b</sup> Curie Temperatur, bestimmt nach der Methode von Moskowitz (1981)

<sup>c</sup> Temperatur, bei der die Abkühlkurve von der Aufheizkurve divergiert

\*  $M_s(T)$ -Messung der Probe 6F72x4.4 zu verschiedenen Maximaltemperatur (573, 773, 973 K)

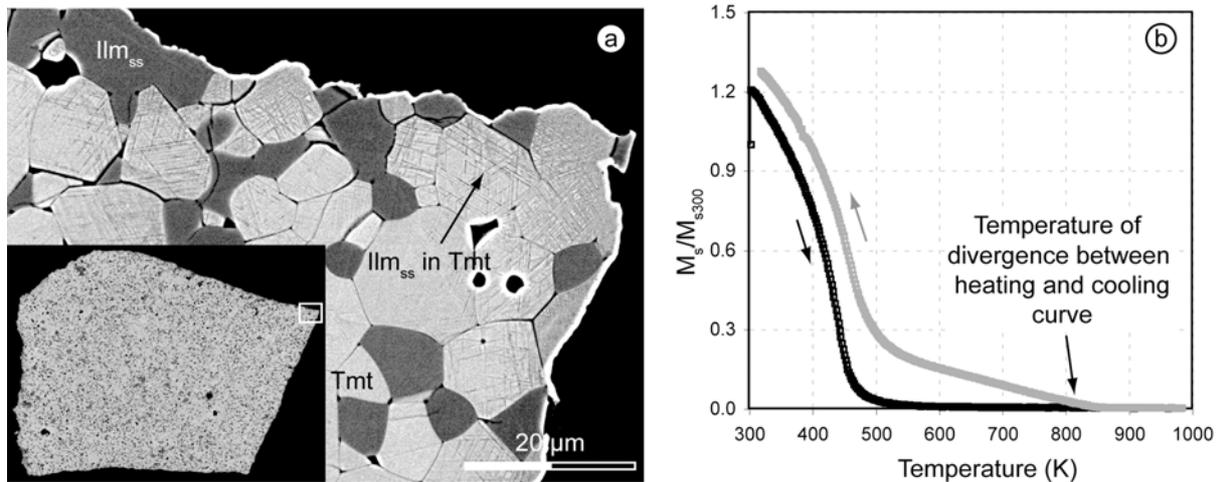


Abbildung 3.30: Oxidation während der  $M_s(T)$ -Messung am Beispiel der Probe 3F76Qe (Tmt+Ilm<sub>ss</sub>,  $X_{Usp} = 0.607$ ) (a) BSE Bild des Randbereichs nach  $M_s(T)$ -Messung (Randbereichsvergrößerung siehe weißes Rechteck im Übersichtsbild), es sind Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungslamellen im Tmt zu erkennen, die auf einen Randbereich von 30 µm beschränkt sind, in der Mitte der Probe sind keine Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungen im Tmt vorhanden, (b)  $M_s(T)$ -Kurven, Aufheizkurve - schwarz, Abkühlkurve - grau, bei einer Temperatur von 848 K weichen die Aufheiz- und Abkühlkurve voneinander ab.

Drei Stücke der Probe 6F72x4.4 (Tmt+Ilm<sub>ss</sub>,  $X_{Usp} = 0.733$ ) wurden zu unterschiedlichen Maximaltemperaturen aufgeheizt und deren  $M_s(T)$ -Kurven aufgenommen. Bei der Aufheizung bis 573 K sind Aufheiz- und Abkühlkurve nahezu identisch (Abb. 3.31 b). Die Abkühlkurve weist allerdings einen gering höheren  $M_s$ -Wert bei Raumtemperatur auf.

Bei der Messung bis 773 K zeigt sich eine Irreversibilität zwischen der Aufheiz- und Abkühlkurve. Die beiden Kurven weichen bei einer Temperatur von 718 K voneinander ab. Der  $M_s$ -Wert der Abkühlkurve bei Raumtemperatur ist um den Faktor 1.2 größer als der  $M_s$ -Wert der Aufheizkurve. Die Divergenz der Aufheiz- und Abkühlkurve und der höhere  $M_s$ -Wert bei Raumtemperatur sind Hinweise auf eine mögliche Oxidation der Probe. Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zeigen allerdings keine durch Oxidation verursachte Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungen im Tmt am Randbereich bzw. an Rissen der Probe (Abb. 3.31 c). Eventuell liegen die Ilm<sub>ss</sub>-Entmischungslamellen in einem Größenbereich, der mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht auflösbar ist oder ihr Volumenanteil in der Probe ist so gering, dass sie leicht übersehen werden können.

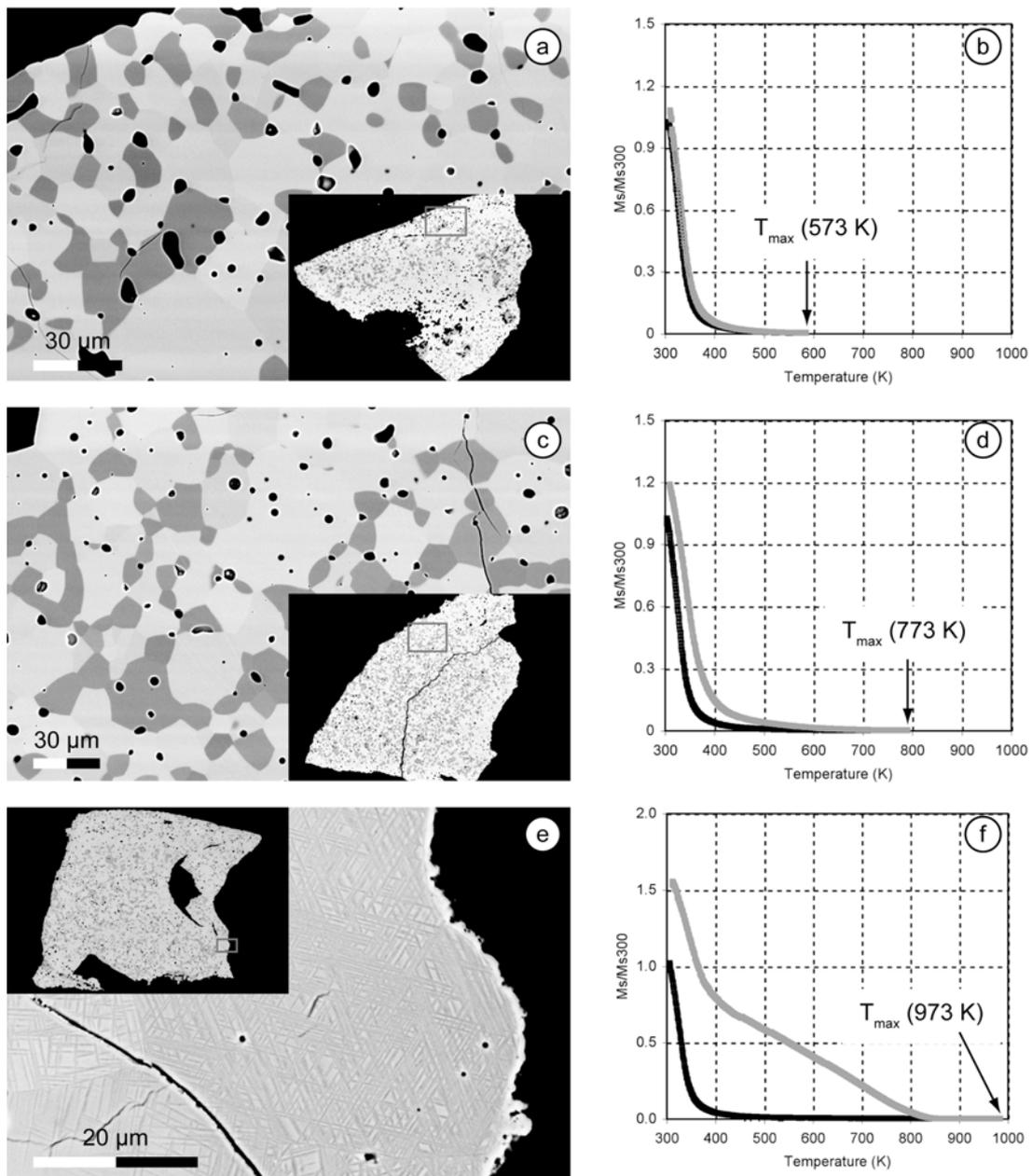


Abbildung 3.31:  $M_s(T)$ -Messungen verschiedener Probenstücke der Probe 6F72x4.4 ( $T_{mt}+Ilm_{ss}$ ,  $X_{Usp} = 0.733$ ), die zu unterschiedlichen maximalen Temperaturen ( $T_{max}$ ) aufgeheizt wurden, in den BSE-Bildern sind  $T_{mt}$  - hellgrau,  $Ilm_{ss}$  - dunkelgrau, Poren - schwarz, in den  $M_s(T)$ -Diagrammen sind Aufheizkurven - schwarz, Abkühlkurven - grau. (a) BSE-Bild vom Randbereich des Probenstückes aufgeheizt bis 573 K (Bildausschnitt siehe kleines Rechteck im Übersichtsbild), keine  $Ilm_{ss}$ -Entmischungslamellen im  $T_{mt}$  erkennbar, (b)  $M_s(T)$ -Kurve des Probenstückes, aufgeheizt bis 573 K zeigt nahezu keine Irreversibilität. (c) BSE-Bild vom Randbereich des Probenstückes, aufgeheizt bis 773 K, keine  $Ilm_{ss}$ -Entmischungslamellen im  $T_{mt}$  erkennbar, (d)  $M_s(T)$ -Kurve des Probenstückes, aufgeheizt bis 773 K besitzt divergierenden Punkt bei 718 K,  $M_s$ -Wert der Abkühlkurve ist 1.2 fach höher als bei der Aufheizkurve. (e) BSE-Bild vom Randbereich des Probenstückes, aufgeheizt bis 973 K,  $Ilm_{ss}$ -Entmischungslamellen im  $T_{mt}$  erkennbar. (f)  $M_s(T)$ -Kurve des Probenstückes, aufgeheizt bis 973 K besitzt divergierenden Punkt bei 834 K und zeigt eine deutliche Irreversibilität,  $M_s$ -Wert der Abkühlkurve ist 1.5 fach höher als bei der Aufheizkurve.

Das Probenstück, das bis 973 K aufgeheizt wurde, zeigt sowohl in den  $M_s(T)$ -Kurven, als auch bei den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop Hinweise auf eine Oxidation der Probe während der Messung. Die Aufheiz- und Abkühlkurve divergieren bei einer Temperatur von 834 K, der  $M_s$ -Wert der Abkühlkurve ist gegenüber den  $M_s$ -Wert der Aufheizkurve bis zu 1.5 fach größer. Bei Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop ist eine mehrere zehner  $\mu\text{m}$ -breite Zone am Randbereich der Probe zu erkennen, in der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen in  $T_{\text{mt}}$  vorhanden sind (Abb. 3.31 e).

#### 3.5 Hysteresemessungen bei verschiedenen Temperaturen

Bei der Messung der magnetischen Hysterese wird die Magnetisierung einer Probe in Abhängigkeit des magnetischen Feldes bestimmt. Dies erfolgt bei einer bestimmten Temperatur. Aufgrund der Form der Hysterese und der charakteristischen Größen ( $M_s$ : Sättigungsmagnetisierung,  $M_r$ : remanente Magnetisierung,  $H_c$ : Koerzitivkraft,  $H_{cr}$ : koerzitive Remanenz) können Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften eines Materiales gezogen werden.

Vor und nach den  $M_s(T)$ -Messungen wurden die Hysteresekurven der Proben bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Bei dieser Temperatur sind  $T_{\text{mt}}$  mit einer Zusammensetzung von  $X_{\text{Usp}} < 0.75$  ferrimagnetisch,  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit einer Zusammensetzung von  $X_{\text{Ilm}} < 0.7$  ferrimagnetisch bzw. antiferrimagnetisch. Das bei den Hysteresemessungen maximal angelegte Feld betrug 9 kOe (1.08 T).

Die Sättigungsmagnetisierung der  $T_{\text{mt}}$  nimmt mit steigendem  $X_{\text{Usp}}$  ab (Abb. 3.27). Magnetit besitzt bei Raumtemperatur den maximalen  $M_s$ -Wert von 87 emu/mg (Ozima & Larson, 1970), ein  $T_{\text{mt}}$  der Zusammensetzung  $X_{\text{Usp}} = 0.6$  besitzt einen  $M_s$ -Wert von 24 emu/mg (Lewis, 1968). Die Sättigungsmagnetisierung von  $T_{\text{mt}}$  wird bei einem Feld von 0.6 T erreicht.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  weisen zwar einen deutlich niedrigeren  $M_s$ -Wert als die  $T_{\text{mt}}$  auf, dieser ist aber erst bei sehr viel höheren Feldern erreichbar ( $\gg 1$  T).

Die Hysteresekurven aller  $T_{\text{mt}}+\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Proben zeigen vor den magnetischen Messungen eine geschlossene S-Form (Abb. 3.32). Die remanente Magnetisierung

( $M_r$ ) liegt in den Bereichen von 0.3 bis 2.2 emu/mg, die  $H_c$  variiert zwischen 4 und 33 Oe (Tab. 3.8). Die geschlossene S-Form und die  $M_r$ - bzw.  $H_c$ -Werte deuten auf multi-domain Tmt (Tmt-Korngröße  $> 2 \mu\text{m}$ ) hin, welche mit dem Rasterelektronenmikroskop auch nachgewiesen werden konnten (Tmt-Korngröße zwischen 20 und  $50 \mu\text{m}$ ).

Tmt+Wus Paragenese zeigen eine S-förmige Hysteresekurve, die leicht geöffnet ist (Abb. 3.32 c). Hier liegen die  $M_r$ -Werte zwischen 0.7 und 11.2 emu/mg, die  $H_c$ -Werte zwischen 16 und 150 Oe (Tab. 3.8). Die geöffnete S-Form spricht für das Vorhandensein von hartmagnetischem Material oder für das Vorkommen von Tmt mit sehr kleinen Korngrößen in der Probe. Mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten sehr kleine ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ) Entmischungen von Tmt im Wus festgestellt werden, die sich während des Abschreckvorgangs von Hochtemperatursynthesen bilden (Simons & Woermann, 1978; Senderov et al., 1993; Kap. 3.2.2, Abb. 3.3 d).

Einige Proben, bei denen Tmt und  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in Paragenese stehen, erreichen keine vollständige Sättigung der Magnetisierung (Abb. 3.32 b). Dies ist daran zu erkennen, dass die Magnetisierung der Probe mit steigendem, angelegtem, magnetischem Feld nicht zu einem M-Wert konvergiert, sondern kontinuierlich zunimmt. Dafür kann es zwei Gründe geben: (1) der mit dem Tmt in Paragenese stehende  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist paramagnetisch. Paramagnetische Materialien besitzen keine Sättigungsmagnetisierung. Die Hysteresekurve paramagnetischer Materialien ist eine Gerade durch den Nullpunkt mit dem Anstieg  $\chi$ , (2) der mit dem Tmt in Paragenese stehende  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist ferrimagnetisch oder antiferromagnetisch. Ferrimagnetische bzw. antiferromagnetische Materialien zeigen eine Hysterese und besitzen eine Sättigungsmagnetisierung, diese wird im Falle der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  allerdings erst bei Feldern von  $H \gg 1.08 \text{ T}$  (maximales magnetisches Feld der Hysteresemessungen in dieser Arbeit) erreicht. In beiden Fällen überlagern sich die Hysteresekurven der in der Probe koexistierenden Mineralphasen. Die Bestimmung der  $M_s$ -Werte der Tmt aus diesen Hysteresekurven gestaltet sich somit sehr kompliziert.

Die Hysteresekurven aller Tmt+ $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Proben, die nach den  $M_s(T)$ -Messungen aufgenommen wurden, zeigen eine geöffnete S-Form (Abb. 3.32 d). Die remanente

Magnetisierung liegt in den Bereichen von 2.3 bis 24 emu/mg, die  $H_c$  variiert zwischen 31 und 210 Oe und sind somit größer als die  $M_r$ - und  $H_c$ -Werten, die vor den  $M_s(T)$ -Messungen bestimmt wurden (Abb. 3.32 d, Tab. 3.8).

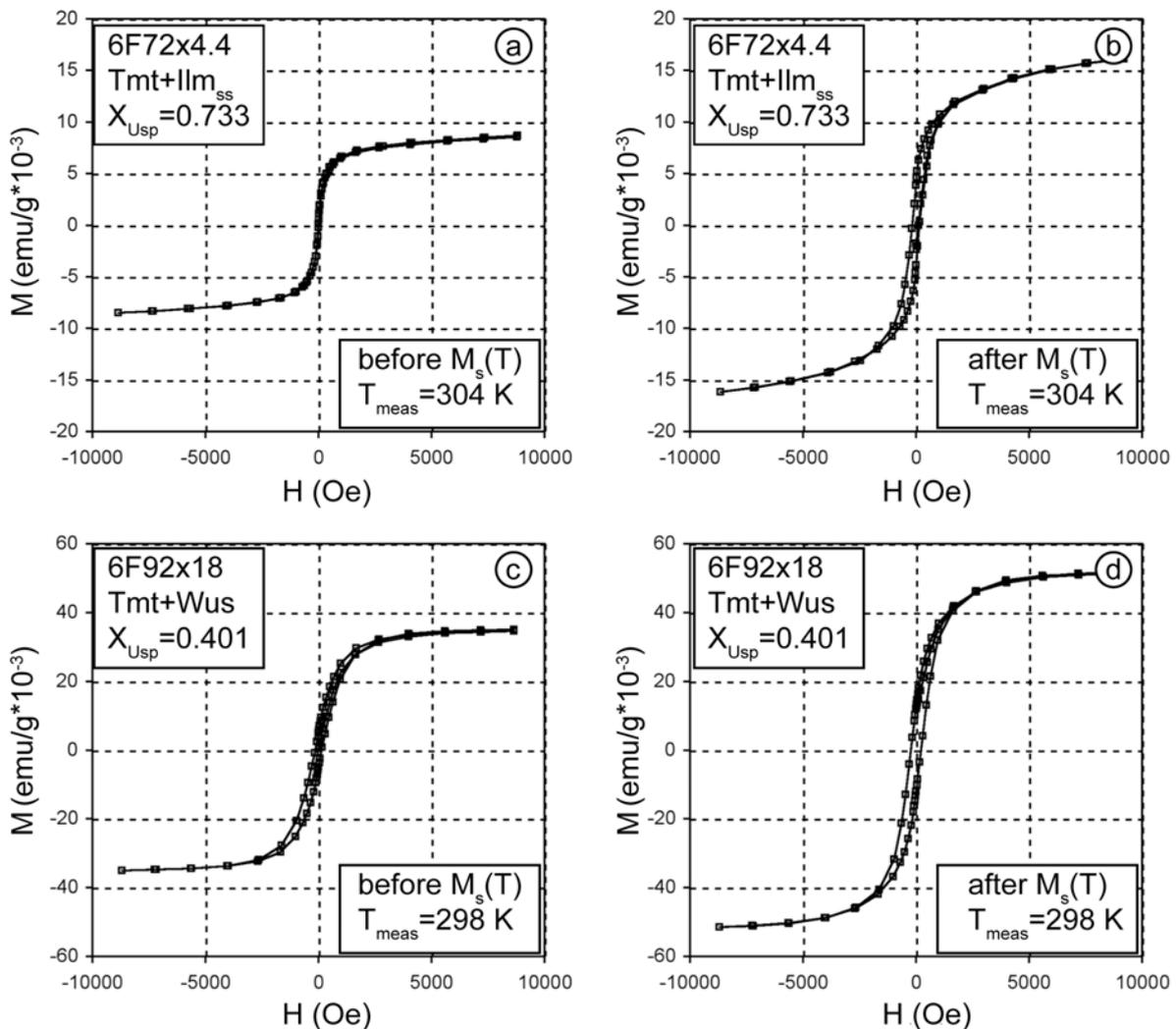


Abbildung 3.32: Hysteresekurven der Probe 6F72x4.4 ( $T_{\text{mt}} + \text{Ilm}_{\text{ss}}$ ;  $X_{\text{Usp}} = 0.733$ ), gemessen bei 304 K vor (a) und nach der  $M_s(T)$ -Messung (b). Hysteresekurven der Probe 6F92x18 ( $T_{\text{mt}} + \text{Wus}$ ;  $X_{\text{Usp}} = 0.401$ ), gemessen bei 298 K vor (c) und nach der  $M_s(T)$ -Messung (d).

Wie bei den  $T_{\text{mt}} + \text{Wus}$  Proben ist die geöffnete S-Form ein Hinweis auf das Vorhandensein von  $T_{\text{mt}}$  mit sehr kleinen Korngrößen. Alle Proben (bis auf die Probe 6F100x2.4; reiner Magnetit) wurden während der magnetischen Messungen oxidiert. Es kommt zur Bildung von feinen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen ( $< 1 \mu\text{m}$ ) in einem Fe-reicheren  $T_{\text{mt}}$  (z.B. Abb. 3.30 a und 3.31 e). Die  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen haben

nur wenige  $\mu\text{m}$  Abstand zueinander und unterteilen den dazwischen liegenden Tmt in sehr kleine Bereiche (single-domain Körner).

Die Fläche, die die Hystereseurve umschließt, stellt die nötige Energie dar, die aufgewendet werden muss, um das im Magnetfeld befindliche Material magnetisch umzupolen. Single-domain Körner von Tmt zeigen in der Hystereseurve eine geöffnete S-Form, ihre  $M_r$ - und  $H_c$ -Werte sind größer als die von multi-domain Körnern von Tmt der gleichen chemischen Zusammensetzung. Das magnetische Moment der einzelnen magnetischen Domänen von single-domain Körnern kann nicht durch Wandverschiebungsprozesse (geringer Energieaufwand), sondern nur durch das Flippen des magnetischen Moments (hoher Energieaufwand) auf die Änderung eines äußeren Magnetfeldes reagieren.

Die veränderte Form der Hystereseurve aller Proben nach den  $M_s(T)$ -Messungen wurde durch eine Oxidation während der  $M_s(T)$ -Messungen hervorgerufen. Hierfür sprechen drei Indizien (Abb. 3.32): (1) Erhöhung der  $M_s$ -Werte: hervorgerufen durch die Bildung eines Fe-reichen Tmt, (2) nicht vollständiges Erreichen der magnetischen Sättigung: hervorgerufen durch die Bildung von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , welcher bei den angelegten Feldern nicht gesättigt werden kann, (3) Öffnung der Hystereseurve: hervorgerufen durch die Bildung von single-domain Tmt, die durch feinlamellare  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungen voneinander getrennt werden.

Bei der Probe 6F72x1.5 ( $\text{Tmt} + \text{Ilm}_{\text{ss}}$ ,  $X_{\text{Usp}} = 0.551$ ) wurden die Hystereseurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Anhand dieser Messungen wurde die Temperatur ( $T_C$ ) bestimmt, bei der der Tmt sein ferrimagnetisches Verhalten verliert und paramagnetisch wird. Die Form der Hystereseurve (S-Form oder Gerade mit dem Anstieg  $\chi$ ) und die  $M_r$ -,  $M_s$ - und  $H_c$ -Werte der Hystereseurve geben Aufschluss über das magnetische Verhalten des Tmt. Die aus den Hystereseummessungen bestimmte  $T_C$  wurde mit den Daten aus den  $M_s(T)$ -Kurven verglichen. Die Messungen wurden an einem Probenstück durchgeführt. Hierzu wurde das Probenmaterial jeweils von Raumtemperatur auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Bevor die Hystereseummessungen gestartet wurden, wurde die Probe für 5 bis 10 Minuten bei der gewünschten Temperatur gehalten. Die maximale

Aufheiztemperatur betrug 584 K, rund 65 K höher als die  $T_C$  des in der Probe enthaltenen Tmt (ermittelt nach Moskowitz, 1981 aus den  $M_s(T)$ -Kurven). Aufgrund des 15-maligen Auf- und Abheizens der Probe und des schlechten Argon-Flusses in der Probenkammer hätte die Probe leicht oxidiert werden können. Bei Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop konnten aber keine Hinweise auf eine Oxidation der Probe festgestellt werden.

Die Hysteresekurven der Probe 6F72x1.5 ( $T_{mt} + I_{lm_{ss}}$ ,  $X_{Usp} = 0.551$ ) besitzen alle eine geschlossene S-Form (Abb. 3.33). Mit steigender Temperatur fällt der  $M_s$ -Wert. Den größten Unterschied zeigen die Kurven zwischen 367 und 481 K, sowie zwischen den Temperaturen von 512 und 523 K (Abb. 3.33). Im ersten Fall verändert sich die Form der Hysteresekurve von einer geschwungenen S-Form in eine kantige S-Form. In dem angegebenen Temperaturintervall ändert der in der Probe enthaltene  $I_{lm_{ss}}$  ( $X_{lm} = 0.724$ ) sein magnetisches Verhalten von ferrimagnetisch zu paramagnetisch ( $T_C = 370$  K, siehe Kap. 5).

Im Temperaturbereich zwischen 512 und 523 K liegt die  $T_C$  des in der Probe enthaltenen Tmt. In der Hysteresekurve wird dies durch eine extreme Abnahme der  $M_s$ - und  $H_c$ -Werte ( $M_s$  und  $H_c$  gehen gegen 0) deutlich (Abb. 3.34). Im Vergleich der  $T_C$  des Tmt, ermittelt aus den Hystereseparametern  $M_s$  und  $H_c$  (im Intervall von 512 bis 523 K), mit der  $T_C$  des Tmt, ermittelt aus den  $M_s(T)$ -Kurven ( $T_C = 520$  K; nach der Moskowitz-Methode), ist eine gute Übereinstimmung erkennbar (Abb. 3.34).

### 3. Magnetische Untersuchungen an Titanomagnetiten im Fe-Ti-O System

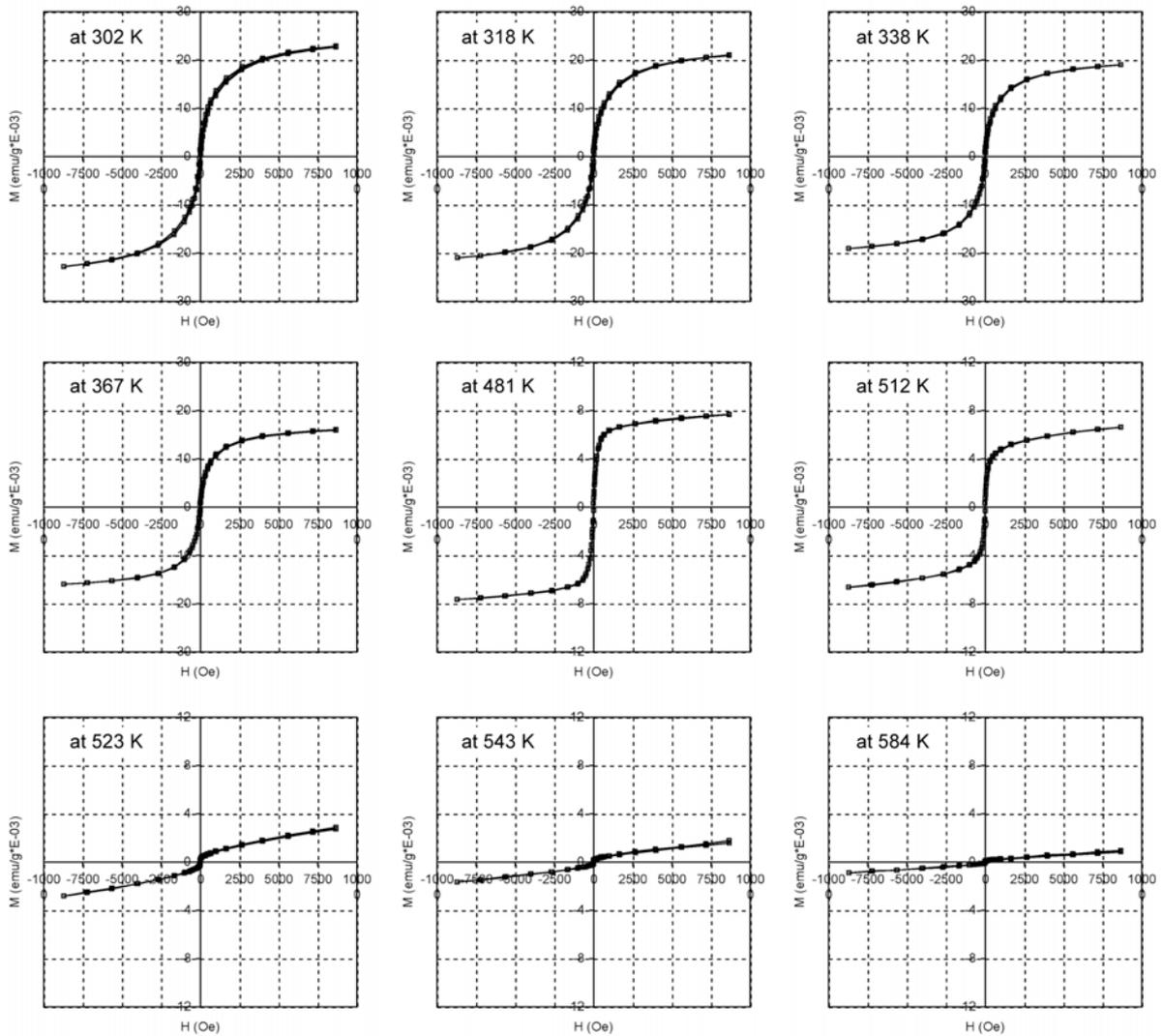


Abbildung 3.33: Hysteresekurven der Probe 6F72x1.5 ( $X_{Usp} = 0.551$ ,  $X_{Ilm} = 0.724$ ) bei verschiedenen Temperaturen. Die  $T_C$  des  $Ilm_{ss}$  liegt bei ca. 370 K, erkennbar durch die Änderung der Kurvenform der Hysterese von einer geschwungenen S-Form (bei 367 K) zu einer kantigen S-Form (bei 481 K). Die  $T_C$  des Tmt liegt bei 520 K, oberhalb dieser Temperatur nimmt der  $M_S$ -Wert der Hysteresekurve stark ab.

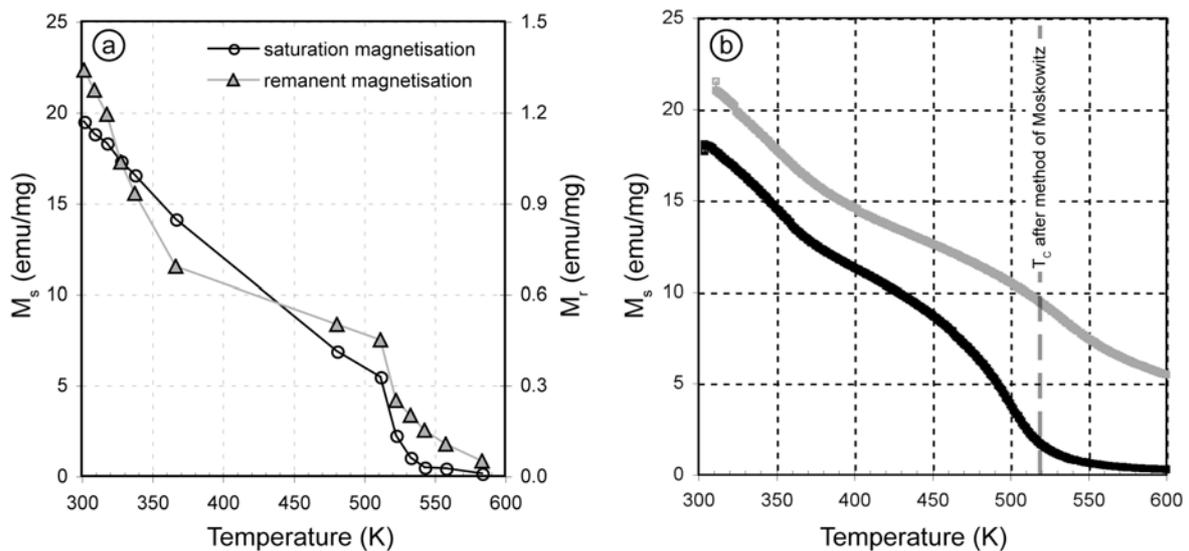


Abbildung 3.34: Temperaturabhängigkeit der remanenten Magnetisierung und der Sättigungsmagnetisierung der Probe 6F72x1.5 ( $T_{mt}+Ilm_{ss}$ ,  $X_{Usp} = 0.551$ ). (a)  $M_s$ - und  $M_r$ -Werte, bestimmt aus den Hysteresemessungen bei verschiedenen Temperaturen. (b)  $M_s(T)$ -Kurve, Aufheizkurve: schwarz, Abkühlkurve: grau,  $T_C$  des Tmt, ermittelt nach der Methode von Moskowitz, beträgt 520 K.

### 3.6 Vergleich der Curie-Temperatur, bestimmt aus $\chi(T)$ -Kurven und $M_s(T)$ -Kurven

Die  $T_C$ , ermittelt von dem Aufheizpfad der  $M_s(T)$ -Kurven, sind im Vergleich zu den  $T_C$ -Werten, ermittelt aus den  $\chi(T)$ -Kurven, bis auf die Probe 6F100x2.4 ( $T_{mt}$ ,  $X_{Usp} = 0.0$ ) höher. Definiert man ein  $\Delta T_C$  ( $\Delta T_C = T_C(M_s) - T_C(\chi)$ ) und trägt dieses gegen  $X_{Usp}$  auf, so kann folgendes festgestellt werden: (1) im Zusammensetzungsbereich  $0 < X_{Usp} < 0.6$  nimmt  $\Delta T_C$  mit steigendem  $X_{Usp}$  nahezu linear zu, (2) der Maximalwert von  $\Delta T_C$  (40 K) ist bei  $X_{Usp} = 0.6$  erreicht, (3) für  $0.6 < X_{Usp} < 0.7$  nimmt  $\Delta T_C$  ab (Abb. 3.35). Ein Vergleich der  $T_C$  für  $X_{Usp} > 0.7$  war nicht möglich, da die magnetischen Messungen, die mit der VFTB erfolgten, nur in einem Temperaturintervall von 305 bis 973 K durchgeführt werden konnten. Die  $T_C$  der Tmt mit  $X_{Usp} > 0.7$  ist allerdings kleiner als 305 K, d.h. die Bestimmung der  $T_C$  solcher Tmt aus  $M_s(T)$ -Kurven war nicht ausführbar.

Anders als bei der Irreversibilität von  $\chi(T)$ -Kurven zeigt  $\Delta T_C$  keine Abhängigkeit von der Synthesetemperatur oder der Paragenese ( $T_{mt}+Ilm_{ss}$  oder  $T_{mt}+Wus$ , Abb. 3.35).

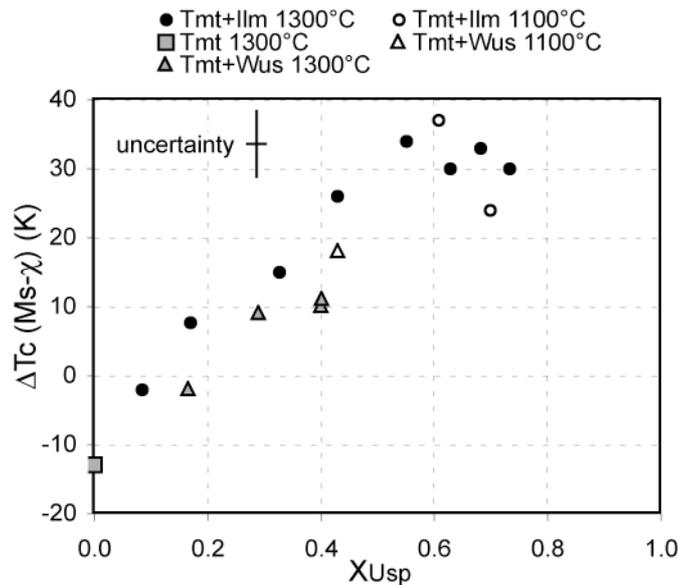


Abbildung 3.35: Unterschied in der  $T_C$ , bestimmt aus  $M_s(T)$ -Messungen und aus  $\chi(T)$ -Messungen als Funktion von  $X_{Usp}$ .

Tabelle 3.9:  $T_C$ -Werte der Probe 6F72x1.5 (Tmt+Ilm<sub>ss</sub>,  $X_{Usp} = 0.551$ ), bestimmt aus Messungen mit der Kappabrücke (KLY) und der VFTB bei verschiedenen Feldstärken.

VFTB/ KLY	type	applied magnetic field (Oe)	estimated $T_C$ (K)
KLY	$\chi$ -T curve	4	480
VFTB	J-T curve	40	486
VFTB	Ms-T curve	5060	520

Die Messung der Magnetisierung der Probe 6F72x1.5 (Tmt+Ilm<sub>ss</sub>,  $X_{Usp} = 0.551$ ) bei niedrigen Feldern (J(T)-Kurve) zeigte, dass die  $T_C$  mit zunehmend angelegter Feldstärke ebenfalls zunimmt (Abb. 3.36).

Vergleicht man die Kurvenform der drei magnetischen Messungen miteinander, so stellt man folgendes fest: (1) die Form der J(T)-Kurve weicht deutlich von der Form der  $M_s(T)$ -Kurve ab und (2) die J(T)-Kurve zeigt, ähnlich wie die  $\chi(T)$ -Kurve, einen scharfen Abfall (Abb. 3.36), welcher den Übergang vom ferrimagnetischen zum paramagnetischen Verhalten des Tmt darstellt. Im Unterschied dazu weist die  $M_s(T)$ -Kurve mit steigender Temperatur einen kontinuierlichen Übergang von einem konvexen zu einem konkaven Kurvenverlauf auf. In diesem Bereich befindet sich die

$T_C$  (bestimmt nach der Methode von Moskowitz, 1981).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Bestimmungen der  $T_C$  von  $T_{mt}$  von temperaturabhängigen Messungen der Sättigungsmagnetisierung und der magnetischen Suszeptibilität verschiedene Ergebnisse liefern. Die Diskrepanz ist vermutlich in der unterschiedlichen Feldintensität der Messungen begründet, welche die Kationordnung eventuell beeinflussen kann.

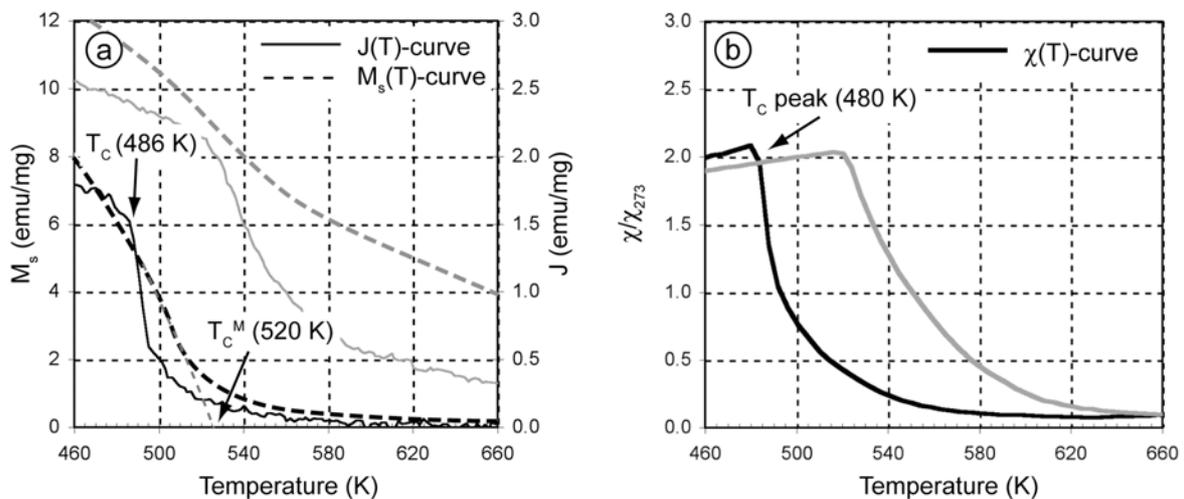


Abbildung 3.36: Vergleich von temperaturabhängigen magnetischen Messungen eines synthetischen Tmt ( $X_{Usp} = 0.551$ ,  $T_{mt}+Ilm_{ss}$ , 6F72x1.5). Aufheizkurven: schwarz, Abkühlkurven: grau. (a) Messung der Sättigungsmagnetisierung (gestrichelte Linien) bei einem Feld von 5060 Oe (0.63 T) und Messung der Magnetisierung (durchgezogene Linien) bei einem Feld von 40 Oe (4.98 mT). (b)  $\chi(T)$ -Messung in einem Feld von 3.8 Oe (470  $\mu$ T).

### 3.7 Vergleich der Curie-Temperaturen von Titanomagnetiten, bestimmt in dieser Arbeit, mit den in der Literatur vorhandenen Daten

Wie in Abbildung 3.1 und Abbildung 3.10 erkennbar ist, zeigen die in dieser Arbeit aus  $\chi(T)$ -Kurven ermittelten  $T_C$  von Tmt eine geringere Streubreite bei einem bestimmten  $X_{Usp}$  als die Literaturdaten. Beim Vergleiche der  $T_C$ -Werte dieser Arbeit mit den  $T_C$ -Werten aus der Literatur ist festzustellen, dass die  $T_C$ -Werte dieser Arbeit für  $0.2 < X_{Usp} < 0.4$  um bis zu 30 K niedriger sind als die Literaturdaten, die  $T_C$ -Werte der Tmt mit intermediärer Zusammensetzung dagegen in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten sind. Für  $X_{Usp} > 0.8$  sind die  $T_C$ -Werte, ermittelt in dieser Arbeit, um bis zu 30 K höher als die  $T_C$ -Werte der Literatur. Diese Diskrepanzen können

mehrere Ursachen haben, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Akimoto (1957), Uyeda (1958), Ozima & Larson (1970), Schult (1970), Bleil (1973), Keefer & Shive (1981), Tucker (1981), Soffel et al. (1982) und Appel & Soffel (1985) synthetisierten einphasige Tmt für ihre magnetischen Untersuchungen. Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, kann bei der Synthese solcher Proben zur Bildung Ti-reicher Ränder kommen (vgl. Lattard et al., 2006; Sauerzapf, 2006; Abb. 3.6).

In Kapitel 3.3.3 wurde darauf hingewiesen, dass wahrscheinlich einige Bearbeiter eine zu hohe Sauerstoffugazität für ihre Experimente wählten, um einphasige Tmt zu synthetisieren. In solchen Fällen würde der Tmt mit  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in Paragenese stehen, der  $X_{\text{Usp}}$  wäre geringer als der von den Bearbeitern angenommene und der „wahre“ Ti-Gehalt des Tmt wäre somit überschätzt (Abb. 3.11). Auch eine Oxidation der Tmt, die während des Abschreckvorganges zur Bildung von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Entmischungslamellen in einem Fe-reichen Tmt am Rand der Probe führt, verändert die magnetischen Eigenschaften einer Probe (Kap. 3.3.6). Die hier beschriebenen Erscheinungen können bei einer sorgfältigen Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop oder an der Mikrosonde erkannt werden. Leider standen einigen der genannten Autoren diese Möglichkeiten nicht zur Verfügung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die oben beschriebenen chemischen Inhomogenitäten der Tmt-Proben bzw. die Bildung von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in der Probe übersehen wurden.

Die Kationfehlstellenkonzentration der Tmt besitzt einen Einfluss auf die  $T_C$  (vgl. Hauptman, 1974; Rahman & Parry, 1978; Kap. 3.3.3). In Kapitel 3.3.3 wurde eine positive Korrelation zwischen der Kationfehlstellenkonzentration von Tmt mit konstantem  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$ -Verhältnis und der  $T_C$  beschrieben. Dies steht in Übereinstimmung mit den Daten von Hauptman (1974) und Rahman & Parry (1978). Bei den Arbeiten aus der Literatur war die Kationfehlstellenkonzentration der einphasige Tmt nicht immer bekannt. Eine Vergleichbarkeit der  $T_C$  der Tmt der Literaturdaten untereinander und/ oder der  $T_C$ -Werte dieser Arbeit ist dadurch nicht gewährleistet. In dieser Arbeit wurden bewusst drei Datensätze, bei denen die Tmt verschiedene Kationfehlstellenkonzentrationen aufweisen (Tmt+ $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  bei 1300 °C,

Tmt+Wus bei 1300 °C und Tmt+Ilm<sub>ss</sub> bei 1100 °C), voneinander unterschieden und jeweils eine Regressionsfunktion angegeben (Kap. 3.3.3).

Letztendlich muss auch unterschieden werden, mit welchem Messsystem die temperaturabhängigen magnetischen Messungen durchgeführt wurden (vgl. Kap. 3.6).

### 3.8 Zusammenfassung

Akimoto (1957), Uyeda (1958), Ozima & Larson (1970), Schult (1970), Bleil (1973), Keefer & Shive (1981), Tucker (1981), Soffel et al. (1982) und Appel & Soffel (1985) erkannten eine inverse Korrelation zwischen der  $T_C$  von Tmt und deren  $X_{Usp}$ . Auf der Basis der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse im Fe-Ti-O System konnte diese inverse Korrelation bestätigt und verfeinert werden (Tab. 3.4).

Die Bestimmung der  $T_C$  von  $\chi(T)$ -Kurven kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden („peak-Methode“, „Grommé-Methode“, „ $1/\chi$ -Methode“). In dieser Arbeit wurde die  $T_C$  mit der „peak-Methode“ bestimmt (Kap. 3.3.2). Die „ $1/\chi$ -“ und „Grommé-Methode“ ergeben im Vergleich zur „peak-Methode“ höhere  $T_C$ -Werte (Abb. 3.8 und Tab. 3.2). Daher ist bei der Abschätzung des Chemismus von Tmt darauf zu achten, mit welcher Methode die  $T_C$  aus den  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt wird. Für die Bestimmung der  $T_C$  aus  $M_s(T)$ -Kurven wurde auf die „Moskowitz-Methode“ zurückgegriffen.

Es sind signifikante Unterschiede in den  $T_C$  von Tmt, abhängig von der Synthesetemperatur, Paragenese und  $X_{Usp}$ , erkennbar. So zeigen Tmt in Paragenese mit Ilm<sub>ss</sub>, synthetisiert bei 1300 °C (größte Kationfehlstellenkonzentration), bei  $X_{Usp} = 0.327$  um bis zu 37 K höhere  $T_C$  als Tmt mit gleichem  $X_{Usp}$ , die in Paragenese mit Wus (geringste Kationfehlstellenkonzentration) stehen. Die  $T_C$  von Tmt+Ilm<sub>ss</sub> Paragenesen, synthetisiert bei 1100 °C, zeigen  $T_C$ -Werte, die zwischen den  $T_C$ -Werten der Tmt+Ilm<sub>ss</sub> und Tmt+Wus Paragenesen, die bei 1300 °C synthetisiert wurden, liegen. In dieser Arbeit wurden daher drei Regressionskurven,

bei denen die Tmt verschiedene Kationfehlstellenkonzentrationen aufweisen und die den Zusammenhang zwischen  $T_C$  und  $X_{Usp}$  beschreiben, bestimmt. Eine Abschätzung der Kationfehlstellenkonzentration kann bei Fe-reichen Tmt anhand der Bestimmung der  $T_V$ , ermittelt aus  $\chi(T)$ -Kurven, durchgeführt werden. Der Zeitaufwand dieser Methode und die Probenpräparation sind nicht so umfangreich wie bei anderen Methoden, die zur Bestimmung der Unstöchiometrie genutzt werden (vgl. Sauerzapf, 2006).

Die  $T_C$ -Werte der 1100 °C Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Proben stellen eine gute Abschätzung für die in basaltischen Paragenesen vorkommenden Tmt dar. Voraussetzung hierfür ist, dass die basaltischen Paragenesen schnell abgekühlt werden und einer späteren deuterischen Oxidation oder dem Einfluss von Fluiden nicht ausgesetzt sind, z.B. Tmt in submarinen Pillows oder Lava flows. Die Regressionskurve der 1100 °C Proben kann als ein oberes Limit der  $T_C$ -Werte für natürliche Tmt angesehen werden, da natürliche Tmt, bedingt durch eventuelle Reequilibrierung, bei niedrigeren Temperaturen geringere Kationfehlstellenkonzentrationen aufweisen können.

Mit  $\chi(T)$ -Messungen ist es möglich, Tmt mit kleinen Korngrößen bei genügend großen Mengenanteilen in der Probe nachzuweisen und mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Regressionskurven ihre chemische Zusammensetzung abzuschätzen. In natürlichen Proben kommen oftmals sehr feinkörnige Tmt vor (z.B.: skelettartige Ausbildung, feine Verwachsungen mit Ilm<sub>ss</sub> oder anderen Spinellen (z.B. Haggerty, 1991)). Konventionelle chemische Bestimmungsmethoden (EMS, REM) stoßen dabei häufig an ihre Nachweisgrenzen. Hier wurde ein Beitrag geleistet, um diese feinkörnigen Tmt ohne großen Aufwand zu charakterisieren. Auch chemische Inhomogenitäten der Tmt oder das Vorhandensein von mehreren Tmt-Generationen in Gesteinen sind in den  $\chi(T)$ -Kurven gut zu erkennen. Somit können  $\chi(T)$ -Messungen auch Auskunft über die Kristallisations- und/ oder Alterationsgeschichte von Gesteinen geben (z.B. Zhou et al., 2000; Kontny et al., 2003).

Nahezu alle Tmt mit  $T_C$  oberhalb von Raumtemperatur zeigen in ihren  $\chi(T)$ -Kurven eine Irreversibilität. Diese ist von der Synthesetemperatur, der Paragenese,  $X_{Usp}$  und der maximalen Aufheiztemperatur bei den Messungen abhängig. Einen

maximalen Unterschied in den  $T_C$  der Aufheiz- und Abkühlkurve von 40 K weisen Tmt in Paragenese mit Ilm<sub>ss</sub> (synthetisiert bei 1300 °C) bei einem  $X_{Usp} = 0.551$  auf. Die maximale Irreversibilität von Tmt+Wus-Paragenesen, synthetisiert bei 1300 °C und Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen, synthetisiert bei 1100 °C, sind mit 15 K bzw. 20 K bei einem  $X_{Usp} = 0.6$  deutlich geringer. Die Irreversibilität steht vermutlich im Zusammenhang mit einer Umordnung der Kationen auf den Gitterplätzen des Tmt. Ein Zusammenhang zwischen einer Oxidation oder Entmischung der Tmt während der Messungen und der Irreversibilität, wie es oftmals interpretiert wurde, konnte in dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die  $T_C$  der Tmt, die aus  $M_s(T)$ -Kurven bestimmt wurden, für ein  $X_{Usp} > 0.2$  höher sind, als die  $T_C$  bestimmt aus den  $\chi(T)$ -Kurven. Somit sind die auf den  $M_s(T)$ -Messungen basierenden Regressionskurven (z.B. Bleil & Petersen, 1982; Hunt et al., 1995; Tab. 3.1) nicht geeignet, um eine Abschätzung von  $X_{Usp}$  anhand der  $T_C$  vorzunehmen, wenn die  $T_C$  aus  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt wurde. Ohne Berücksichtigung dieser Tatsache, würde  $X_{Usp}$  für Tmt im Zusammensetzungsbereich  $0.5 < X_{Usp} < 1.0$  überschätzt. Dies wird z.B. mit der Regressionskurve von Bleil & Petersen (1982) (Reg1 Tab. 3.1) deutlich. Hier ist eine Überschätzung des  $X_{Usp}$  um 0.05 zu erkennen.

## 4. Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Titanomagnetiten

### 4.1 Stand der Forschung

Tmt, die in basischen Gesteinen vorkommen, können erhebliche Konzentrationen an zusätzlichen Elementen, z. B. bis zu 6 Gew% MgO und bis zu 11 Gew% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aufweisen (Fodor et al., 1977). MnO (bis 1 Gew%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (< 0.5 Gew%) und NiO (< 0.5 Gew%, Creer & Ibbetson, 1970) können in kleineren Anteilen in natürlichen Tmt enthalten sein. Der Einbau dieser Elemente in die Kristallstruktur natürlicher Tmt beeinflusst ihre magnetischen Eigenschaften, insbesondere die T<sub>C</sub> (Creer & Ibbetson, 1970; Sanver & O'Reilly, 1970; Creer, 1971; Creer & Stephenson, 1972).

Da Mg<sup>2+</sup> und Al<sup>3+</sup> den größten Anteil der Kationen neben Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und Ti<sup>4+</sup> in natürlichen Tmt bilden, konzentrierten sich viele Arbeitsgruppen auf thermomagnetische Untersuchungen an Al- und/ oder Mg-haltigen synthetischen Tmt ( $Fe_{1+x-u}^{2+}Fe_{2-2x-v}^{3+}Mg_u^{2+}Al_v^{3+}Ti_x^{4+}O_4$ ). Die T<sub>C</sub> der Tmt nimmt mit Einbau von Al und/ oder Mg im Vergleich zu den Tmt im Fe-Ti-O System bei gleichen Ti-Gehalten ab (Richards et al., 1973; O'Donovan & O'Reilly, 1977, 1978; Özdemir & O'Reilly 1978, 1981; Deutsch et al., 1981; Appel & Soffel, 1985; Moskowitz, 1993). Richards et al. (1973) und O'Donovan & O'Reilly (1977) stellten fest, dass der Einbau von Al die T<sub>C</sub> stärker reduziert (bis zu 120 K bei 0.25 Al pfu, bzw. bis 240 K bei 0.45 Al pfu) als der Einbau von Mg (bis zu 18 K bei 0.25 Mg pfu bzw. 40 K bei 0.45 Mg pfu) (Abb. 4.1). Dies ist darin begründet, dass der Ersatz von Fe<sup>3+</sup> durch Al<sup>3+</sup> die stärkeren magnetischen Kation-Kation-Interaktionen zwischen Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup> (AA-Interaktionen) beeinflusst, während der Ersatz von Fe<sup>2+</sup> durch Mg<sup>2+</sup> die schwächeren Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Interaktionen (BB-Interaktionen) beeinflusst (Stephenson, 1972; Richards et al., 1973).

Richards et al. (1973) bestimmten für Tmt mit Ti-Gehalten von 0.6 pfu und variierenden Al- und Mg-Gehalten (im Intervall von 0 bis 0.25 pfu) die T<sub>C</sub> (Abb. 4.2 a). Sie schätzten anhand ihrer Daten der T<sub>C</sub>-Bestimmung aus χ(T)-Kurven den Einfluss von Al und Mg auf die T<sub>C</sub> von Tmt ab. Unter der Annahme, dass Al und Mg eine

additive Auswirkung auf die Erniedrigung der  $T_C$  von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt besitzen, ermittelten sie eine Gleichung für Tmt mit  $0.4 < Ti < 0.9$  pfu zur Berechnung einer theoretischen  $T_C$  ( $T_{C (calc)}$ ) eines äquivalenten Tmt im Fe-Ti-O System. Die Anwendbarkeit dieser Gleichung wurde von Richards et al. (1973) an natürlichen Tmt (beschrieben in Creer & Ibbetson, 1970; Creer, 1971) getestet. Die  $T_{C (calc)}$  wurde gegenüber der gemessenen  $T_C$  ( $T_{C (meas)}$ ) unterschätzt (Abb. 4.2 b). Die Ursache für diese Diskrepanz wurde von Richards et al. (1973) auf die Maghemitisierung der natürlichen Tmt zurückgeführt.

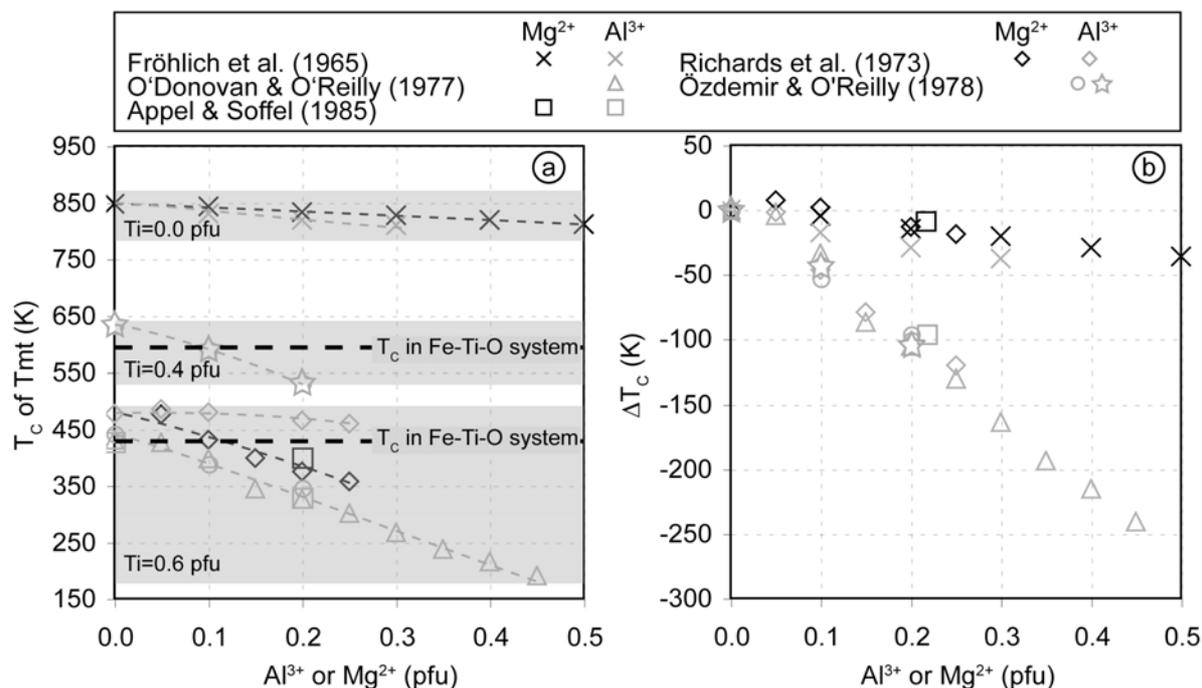


Abbildung 4.1: Einfluss von Al (graue Symbole) oder Mg (schwarze Symbole) auf die  $T_C$  von synthetischen Tmt. (a)  $T_C$  synthetischer Al- oder Mg-haltiger Tmt bei verschiedenen Ti-Gehalten ( $Ti = 0.0, 0.4, 0.6$  pfu). Fett gestrichelte Linien sind die in Kapitel 3 angegebenen  $T_C$ -Werte der Tmt(+Ilm<sub>ss</sub>), die bei 1300 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden. Differenzen in den  $T_C$  der Tmt im Fe-Ti-O System der verschiedenen Autoren und dieser Arbeit können in unterschiedlichen Messmethoden oder falsch bestimmten  $X_{Usp}$  begründet sein (vgl. Kap. 3).

(b)  $\Delta T_C = T_{C \text{ „Fe-Ti±Al±Mg-O System“}} - T_{C \text{ „Fe-Ti-O System“}}$  von synthetischen Tmt der angegebenen Autoren mit sich änderndem Al- oder Mg-Gehalt.

Richards et al. (1973) und Özdemir & O'Reilly (1978) ermittelten für Al- und Mg-freie Tmt mit Ti-Gehalten von 0.4 und 0.6 pfu höhere  $T_C$  als die in dieser Arbeit ermittelten  $T_C$  für Tmt im Fe-Ti-O System. Die  $T_C$  wurden von Richards et al. (1973) und Özdemir & O'Reilly (1978) aus  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt. Die chemische Charakterisierung der einphasigen Tmt wurde in beiden Arbeiten mit Hilfe der XPD durchgeführt. Im Fe-Ti-O System konnte bei einmalig gesinterten, einphasigen Tmt-

Syntheseprodukten die Bildung von Ti-reichen Rändern und Fe-reichen Kernen beobachtet werden (Kap. 3). Eine solche chemische Inhomogenität kann mit der XPD nicht quantitativ erfasst werden. Ein geringer Anteil (< 5 Vol%) einer weiteren Mineralphase (z.B.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ ) ist ebenfalls mit der XPD nicht nachweisbar. In beiden Fällen kann es zu einer Abweichung vom Pauschalchemismus des Tmt kommen, der wiederum die  $T_C$  des Tmt direkt beeinflusst. Die Erhöhung der  $T_C$ -Werte bei geringem Al- und Mg-Gehalt der Tmt im Vergleich zu den  $T_C$ -Werten der Tmt im Fe-Ti-O System kann auf eine Inhomogenität in den Tmt-Proben von Richards et al. (1973) hinweisen, da mit Al- und/ oder Mg-Einbau die  $T_C$  der Tmt abnehmen sollte.

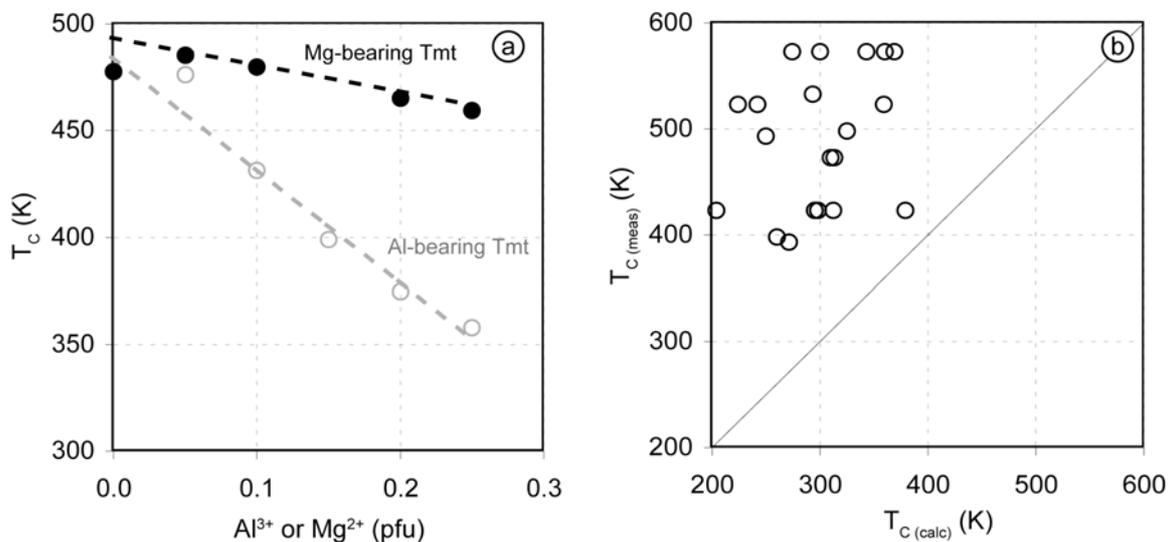


Abbildung 4.2: Einfluss von Al und/ oder Mg auf die  $T_C$  von Tmt nach Richards et al. (1973). (a)  $T_C$  von synthetischen Tmt, die Al-führend (graue Symbole) und Mg-führend (schwarze Symbole) sind. Gestrichelte Linien: Regressionslinien mit dem von Richards et al. (1973) bestimmten Gradienten. (b) Gegenüberstellung einer kalkulierten  $T_C$  nach der von Richards et al. (1973) ermittelten Gleichung und einer gemessenen  $T_C$  von natürlichen Tmt von Creer & Ibbetson (1970). Grundlage für  $T_{C(\text{calc})}$  waren Mittelwerte von EMS-Daten (Creer & Ibbetson, 1970).

Da die Hauptträger des Magnetismus in basaltischen Gesteinen meist Tmt mit einem Ti-Gehalt von ca. 0.6 pfu sind (Bleil & Petersen, 1977; Appel & Soffel, 1985), wurde in den experimentellen Arbeiten hauptsächlich Tmt mit dieser Zusammensetzung synthetisiert und magnetisch charakterisiert (Abb. 4.3). Vereinzelt sind Datensätze bei  $\text{Ti} = 0.4$  pfu (Özdemir & O'Reilly, 1978) und  $\text{Ti} = 0.0$  pfu (Fröhlich et al., 1965; Harrison & Putnis, 1996) bekannt. Der überwiegende Teil dieser Arbeiten konzentriert sich auf die Untersuchungen von Tmt, die entweder Al oder Mg enthalten. Es sind nur wenige Arbeiten bekannt, bei denen der gleichzeitige Einfluss

von Al und Mg auf die  $T_C$  von Tmt untersucht wurde (Deutsch et al., 1981; Appel & Soffel, 1985; Moskowitz, 1993).

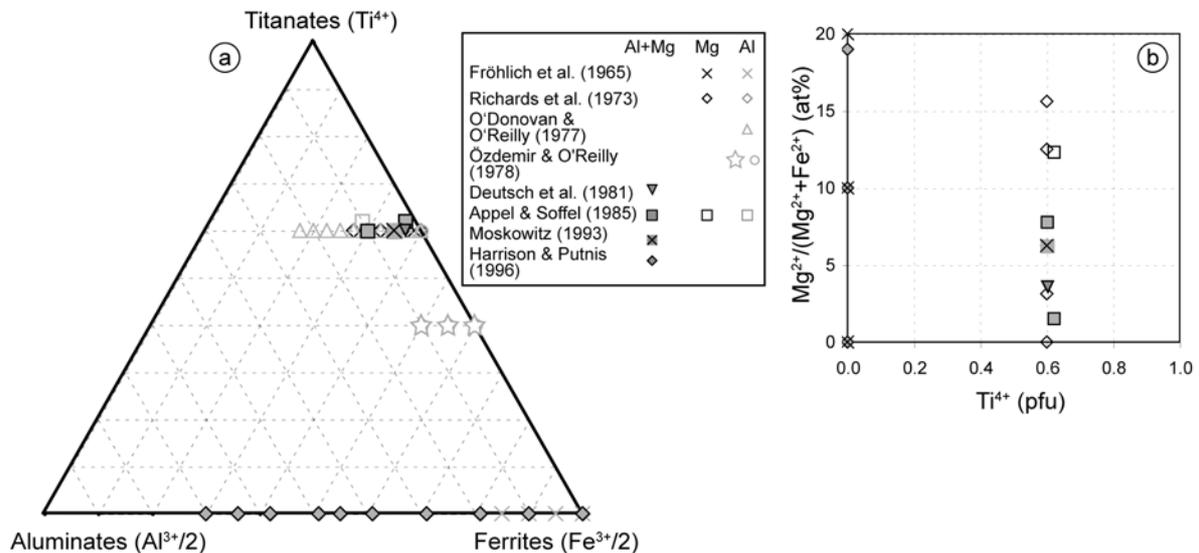


Abbildung 4.3: Chemische Zusammensetzung von Al- und/ oder Mg-haltigen synthetischen Tmt verschiedener Autoren. (a) Plot der Tmt-Zusammensetzung in einem  $Al^{3+}/2-Fe^{3+}/2-Ti^{4+}$ -Diagramm. (b) Variation des  $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ -Gehaltes der Mg-haltigen Tmt in Abhängigkeit ihre Ti-Gehalte.

Um den bestehenden Datensatz der  $T_C$ -Werte von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt zu erweitern, wurden Al- und/ oder Mg-haltige  $Tmt+Ilm_{ss}\pm Pbs_{ss}$ , Tmt und  $Tmt+Wus\pm Fe^{\circ}$  Paragenesen unter subsolidus Bedingungen bei 1100 °C und 1300 °C synthetisiert. Der Ti-Gehalt der synthetischen Tmt variiert in dieser Arbeit von 0.3 bis 1.0 pfu. Durch das größere Intervall des Ti-Gehaltes der Tmt gegenüber den Literaturdaten wurden überprüft, ob der Einfluss von Al und/ oder Mg auf die  $T_C$  der Tmt, wie er von Richards et al. (1973) beschrieben wurde, unabhängig vom Ti-Gehalt der Tmt ist. Die  $T_C$  der Tmt wurde aus  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt. Im Fe-Ti-O System konnte festgestellt werden, dass die Tmt, die im Gleichgewicht mit  $Ilm_{ss}$  synthetisiert wurden (Tmt mit hoher Kationfehlstellenkonzentration), höhere  $T_C$  aufweisen als Tmt, die im Gleichgewicht mit Wus synthetisiert wurden (Tmt mit geringer Kationfehlstellenkonzentration). Der Einfluss der Paragenese bzw. Kationfehlstellenkonzentration von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt auf die  $T_C$  wurde charakterisiert und mit dem im Fe-Ti-O System verglichen. Um naturrelevante Zusammensetzungen und Mineralparagenesen, wie sie in basaltischen Gesteinen vorkommen, untersuchen zu können, wurden subliquidus Experimente durchgeführt.

Als Ausgangsmischung diente ein basaltisches Glas. Es ist das erste Mal, dass solche Tmt-führenden subliquidus Versuchsprodukte magnetisch untersucht wurden.

Letztendlich wird in diesem Kapitel ein Modell zur Berechnung der  $T_C$  von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt in Abhängigkeit ihres Al- und/ oder Mg-Gehaltes vorgestellt, mit dem von Richards et al. (1973) verglichen und ein Test des neuen Modells an Tmt aus basaltischen Gesteinen durchgeführt.

## **4.2 Beschreibung der Syntheseprodukte**

### **4.2.1 Produkte aus subsolidus Experimenten**

Bei Experimenten unter subsolidus Bedingungen wurden überwiegend zweiphasige (Tmt+Ilm<sub>ss</sub>, Tmt+Wus), aber auch dreiphasige (Tmt+Ilm<sub>ss</sub>±Pbs<sub>ss</sub>, Tmt±Fe<sup>o</sup>+Wus) und einphasige (Tmt) Paragenesen synthetisiert (Tab. 4.1 und Abb. 4.4). Als Ausgangsmaterialien dienten Mischungen von  $Fe_2O_3 \pm Fe^o + TiO_2 \pm MgO \pm Al_2O_3$  mit unterschiedlichen Ti/(Ti+Fe)-Verhältnissen und unterschiedlichen Gehalten an MgO (< 3 Gew%) und/ oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (< 6 Gew%). Das sorgfältig unter Aceton durchmischte Pulver wurde zu Tabletten gepresst (5 mm im Durchmesser, 3 bis 5 mm in der Höhe) und bei 1100 °C bzw. 1300 °C, 1 bar und Sauerstoffugazitäten zwischen  $-4.4 < \Delta NNO < 0.7$  in einem vertikalen Gasmischofen synthetisiert. Die Sauerstoffugazität wurde durch CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischungen fixiert (Deines et al., 1974). Nach Ablauf der Synthesezeit wurden die Proben durch Herunterfallen in einen mit Wasser gefüllten Behälter innerhalb des Ofens abgeschreckt. Bei einzelnen 1100 °C-Synthesen wurden die Tabletten zusammen mit einer Tablette eines Festkörperpuffers in einer evakuierten SiO<sub>2</sub>-Glasampulle eingeschweißt. Weitere Details der Synthesen sind Kapitel 3 oder Sauerzapf (2006) zu entnehmen.

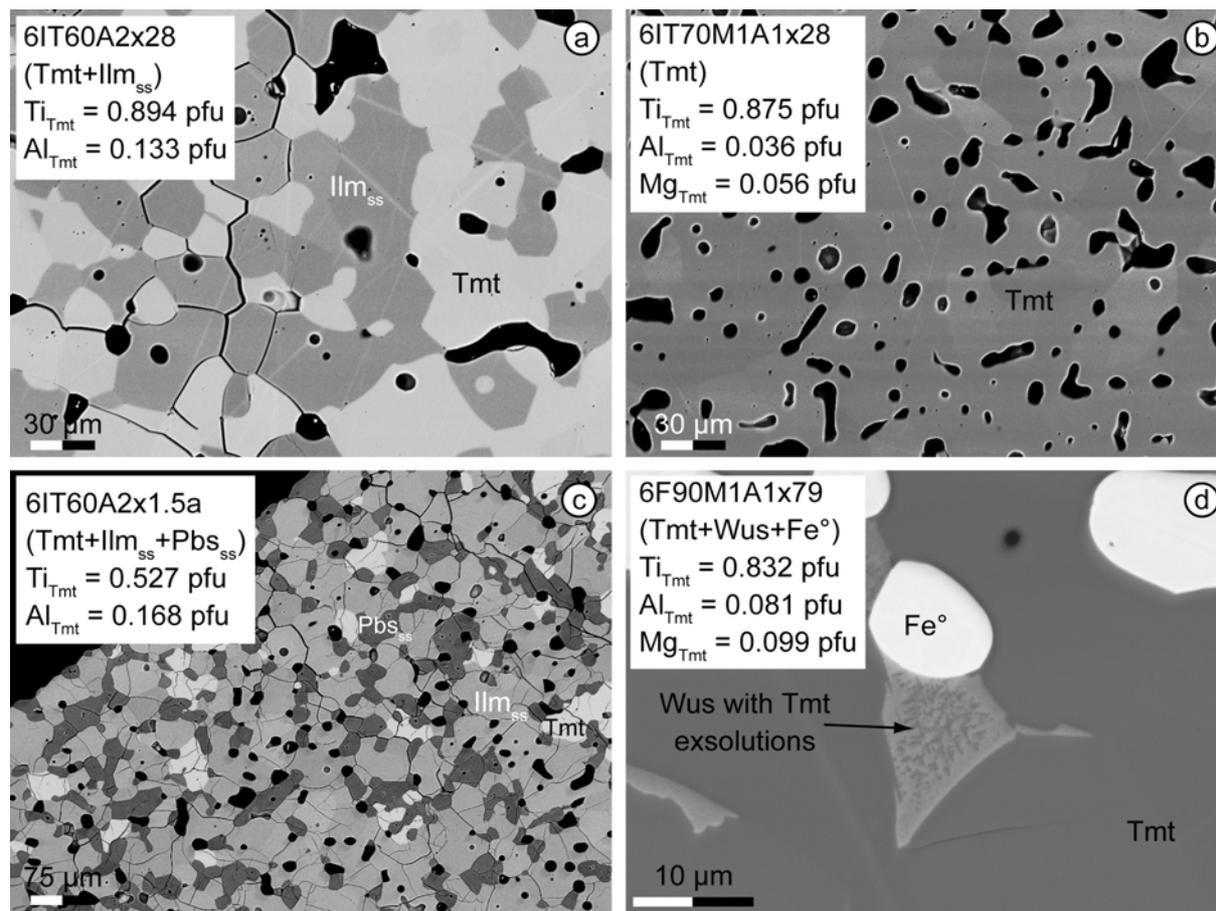


Abbildung 4.4: BSE-Bilder Al- und/ oder Mg-führender synthetischer Tmt bei 1300 °C. (a) Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenese, Poren: schwarz. (b) einphasiger Tmt, Poren: schwarz, die leichten Unterschiede in den Grautönen weisen auf unterschiedliche Orientierung der Tmt-Kristalle hin. (c) Tmt+Ilm<sub>ss</sub>+Pbs<sub>ss</sub>-Paragenese, Poren: schwarz. (d) Tmt+Fe°+Wus-Paragenese, erkennbar die feinen Tmt-Entmischungen im Wus.

Im Fe-Ti±Al±Mg-O-System wurden nach einmaligem Sintern, unabhängig von der Paragenese, chemische Inhomogenitäten in den Oxidphasen festgestellt (Sauerzapf, 2006). Bei einigen Al-haltigen Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen konnten im Tmt lokale Al-Anreicherungen erkannt werden, teilweise kam es sogar zur Bildung von Fe-Al-Spinell. Um die chemischen Inhomogenitäten zu reduzieren, wurden nach dem ersten Experiment (max. 1 d) die abgeschreckten Proben gemörsert, gepresst und ein zweites Mal denselben logfO<sub>2</sub>- und T-Bedingungen ausgesetzt (Sauerzapf, 2006).

Alle Syntheseprodukte sind polykristalline, equigranulare Aggregate mit Korngrößen zwischen 10 bis 50 µm (Abb. 4.4). Die Synthesebedingungen und die chemische Zusammensetzung der synthetischen Tmt sind in Tabelle 4.1 und

Abbildung 4.5 zusammengefasst und dargestellt. Der Zusammensetzungsbereich der synthetischen Tmt reicht von 0.32 bis 1.00 pfu für  $Ti^{4+}$ , wobei 3 Tmt, die bei niedrigen Sauerstoffugazitäten synthetisiert wurden, geringe  $Ti^{3+}$ -Gehalte in der Struktur aufweisen (in Tab. 4.1 mit „\*“ gekennzeichnet). Tmt, die nur Mg enthalten, weisen mit bis zu 0.17 pfu den höchsten Mg-Gehalt auf, Tmt, die Al enthalten, weisen mit 0.5 pfu den größten Al-Gehalt auf. Die Al- und Mg-Gehalte von Mg- und Al-führenden Tmt liegen zwischen 0.037 und 0.110 pfu für Al und 0.048 und 0.099 pfu für Mg (Tab. 4.1 und Abb. 4.5).

Die Mineralphasen sind chemisch homogen und zeigen verteilt über die gesamte Probe im Rahmen der Messgenauigkeit der Mikrosonde keine Variation in ihrer Elementverteilung (Sauerzapf, 2006). Die maximalen Standardabweichungen der Elemente der Tmt liegen bei 0.007 pfu für  $Ti^{4+}$ , 0.011 pfu für  $Fe^{3+}$  und 0.008 pfu für  $Fe^{2+}$  und somit in der gleichen Größenordnung wie im Fe-Ti-O System (Anhang 3). Für Al und Mg liegen die maximalen Standardabweichungen bei 0.016 pfu bzw. 0.003 pfu (Tab. 4.1).

Tabelle 4. 1: Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzungen der in dieser Arbeit unter subsolidus Bedingungen synthetisierten Tmt im Fe-Ti±Al±Mg-O System.

Sample ID	Bulk Ti/(Ti+Fe) at. %	Synthesis conditions					Tmt chemistry <sup>h</sup>										
		T (°C)	t (hours)	Buffer <sup>a</sup> or CO% <sup>b</sup>	logf O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	ΔNNO <sup>d</sup>	phases	Ti <sup>4+</sup> (pfu)		Al <sup>3+</sup> (pfu)		Fe <sup>3+</sup> (pfu)		Fe <sup>2+</sup> (pfu)		Mg <sup>2+</sup> (pfu)	
								n <sup>e</sup>	mean <sup>f</sup> (σ)	max <sup>g</sup>	mean <sup>f</sup> (σ)						
6F70A2x1.5	30.0	1300	53	1.5	-6.0	0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.530 (4)	0.539	0.150 (4)	0.155	0.790 (9)	1.300 (4)			
6IT60A2x28	40.0	1300	48	28.0	-8.8	-2.1	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	9	0.894 (5)	0.904	0.133 (1)	0.134	0.080 (11)	1.893 (5)			
6IT60A2x55*	40.0	1300	46	55.0	-9.8	-3.1	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.914 (6)	0.926	0.121 (2)	0.123	0.000 (0)	1.914 (6)			
6IT60A2x1.5a	40.0	1300	53	1.5	-6.0	0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	10	0.527 (4)	0.533	0.168 (2)	0.170	0.778 (9)	1.526 (4)			
6IT60A2x6a	40.0	1299	<61	6.0	-7.2	-0.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	10	0.731 (4)	0.736	0.174 (2)	0.176	0.364 (8)	1.731 (4)			
6F59.5A5.5x18	40.6	1301	24	18.0	-8.3	-1.6	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	8	0.824 (3)	0.829	0.230 (5)	0.223	0.138 (9)	1.824 (3)			
6F59.5A5.5x34	40.6	1300	>28	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	10	0.869 (4)	0.874	0.252 (2)	0.256	0.011 (8)	1.868 (4)			
6F59.5A5.5x66*	40.6	1299	18	66.0	-10.2	-3.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	8	0.804 (3)	0.809	0.277 (3)	0.282	0.000 (0)	1.804 (3)			
6F59.5A5.5x8	40.6	1300	44	8.0	-7.4	-0.7	Tmt+Pbs <sub>ss</sub>	15	0.740 (7)	0.752	0.207 (6)	0.214	0.312 (10)	1.740 (7)			
6F90A10x28	10.0	1300	48	28.0	-8.8	-2.2	Tmt+Wus	10	0.320 (3)	0.325	0.322 (5)	0.330	1.038 (7)	1.319 (3)			
6F90A10x55	10.0	1300	46	55.0	-9.8	-3.1	Tmt+Wus	9	0.441 (7)	0.451	0.500 (12)	0.506	0.617 (10)	1.439 (7)			
6F70M2x1.5	30.0	1300	53	1.5	-6.0	0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.580 (3)	0.584			0.830 (6)	1.430 (3)	0.120 (2)	0.122	
6IT60M2x6a	40.0	1299	<61	6.0	-7.2	-0.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	8	0.793 (3)	0.797			0.413 (6)	1.677 (3)	0.116 (2)	0.118	
6F57.4M10x8	42.6	1300	44	8.0	-7.4	-0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.830 (4)	0.835			0.341 (9)	1.660 (4)	0.170 (2)	0.173	
6F57.4M10x18	42.6	1301	24	18.0	-8.3	-1.6	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	15	0.899 (4)	0.906			0.201 (7)	1.739 (3)	0.160 (2)	0.163	
6F57.4M10x34	42.6	1300	>28	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.959 (3)	0.964			0.082 (7)	1.795 (4)	0.164 (3)	0.168	
6F57.4M10x34a	42.6	1301	22	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.965 (5)	0.975			0.070 (10)	1.803 (5)	0.162 (2)	0.167	
6IT60M2x55*	40.0	1300	46	55.0	-9.8	-3.1	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	9	0.996 (4)	1.000			0.000 (0)	1.888 (4)	0.108 (2)	0.111	
6IT70M1A1x1.5	30.0	1300	53	1.5	-6.0	0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.560 (3)	0.566	0.070 (1)	0.071	0.820 (6)	1.490 (3)	0.060 (1)	0.063	
6IT70M1A1x6a	30.0	1299	<61	6.0	-7.2	-0.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	9	0.766 (3)	0.772	0.050 (2)	0.052	0.418 (7)	1.709 (3)	0.058 (1)	0.061	
6IT70M1A1x55	30.0	1300	46	55.0	-9.8	-3.1	Tmt	8	0.872 (4)	0.877	0.037 (3)	0.042	0.219 (10)	1.817 (4)	0.055 (1)	0.057	
6IT70M1A1x28	30.0	1300	48	28.0	-8.8	-2.1	Tmt	10	0.875 (4)	0.883	0.036 (2)	0.042	0.214 (10)	1.819 (5)	0.056 (2)	0.058	
6IT70M1A1x66	30.0	1300	53	66.0	-10.2	-3.5	Tmt	15	0.878 (4)	0.887	0.036 (3)	0.040	0.209 (7)	1.822 (4)	0.055 (1)	0.058	
6F90M1A1x28	10.0	1300	48	28.0	-8.8	-2.1	Tmt+Wus	10	0.498 (3)	0.504	0.075 (1)	0.076	0.929 (6)	1.441 (3)	0.057 (1)	0.059	
6F90M1A1x55	10.0	1300	46	55.0	-9.8	-3.1	Tmt+Wus	9	0.667 (7)	0.675	0.110 (16)	0.107	0.555 (8)	1.608 (8)	0.059 (1)	0.060	
6F85M1A1x55	15.0	1300	46	55.0	-9.8	-3.1	Tmt+Wus	9	0.695 (5)	0.702	0.069 (1)	0.071	0.542 (11)	1.636 (6)	0.059 (2)	0.062	
6F90M1A1x79	10.0	1300	>28	79.5	-10.8	-4.1	Tmt+Fe <sup>o</sup> +Wus	4	0.831 (6)	0.832	0.081 (4)	0.087	0.256 (11)	1.732 (5)	0.099 (3)	0.102	
3IT60A2WM	40.0	1100	330	WM	-10.9	-2.0	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	7	0.769 (2)	0.772	0.183 (8)	0.194	0.278 (7)	1.769 (2)			
3F59.5A5.5x16.5	40.6	1100	135	16.5	-10.9	-2.0	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.700 (4)	0.709	0.403 (2)	0.405	0.198 (9)	1.699 (4)			
3IT60A2IW	10.0	1100	332	IW	-13.3	-4.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	9	0.911 (6)	0.920	0.138 (12)	0.152	0.040 (8)	1.911 (6)			
3F59.5A5.5x1.25	40.6	1101	144	1.3	-8.6	0.3	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	2	0.462 (1)	0.463	0.389 (1)	0.390	0.688 (2)	1.461 (2)			

Fortsetzung Tabelle 4.1:

Sample ID	Bulk				Synthesis conditions				Tmt chemistry <sup>h</sup>														
	Ti/(Ti+Fe) at. %	T (°C)	t (hours)	Buffer <sup>a</sup> or CO% <sup>b</sup>	logf O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	ΔNNO <sup>d</sup>	phases	n <sup>e</sup>	mean <sup>f</sup> (σ)	max <sup>g</sup>	Al <sup>3+</sup> (pfu)	mean <sup>f</sup> (σ)	max <sup>g</sup>	Fe <sup>3+</sup> (pfu)	mean <sup>f</sup> (σ)	max <sup>g</sup>	Fe <sup>2+</sup> (pfu)	mean <sup>f</sup> (σ)	max <sup>g</sup>	Mg <sup>2+</sup> (pfu)	mean <sup>f</sup> (σ)	max <sup>g</sup>	
3F57.4M10x1.25	42.6	1101	144	1.3	-8.4	0.5	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.590 (4)	0.597	0.820 (8)	1.445 (5)	0.148	0.820 (8)	1.445 (5)	0.148	1.445 (5)	0.145 (2)	0.148	0.820 (8)	1.445 (5)	0.145 (2)	0.148
3IT60M2WM	40.0	1100	330	WM	-10.9	-2.0	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	3	0.799 (3)	0.802	0.402 (6)	1.705 (3)	0.095	0.402 (6)	1.705 (3)	0.094 (2)	1.705 (3)	0.094 (2)	0.095	0.402 (6)	1.705 (3)	0.094 (2)	0.095
3F57.4M10x16.5	42.6	1100	135	16.5	-10.9	-2.0	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.859 (2)	0.862	0.282 (5)	1.711 (2)	0.151	0.282 (5)	1.711 (2)	0.148 (2)	1.711 (2)	0.148 (2)	0.151	0.282 (5)	1.711 (2)	0.148 (2)	0.151
3IT60M2IW	40.0	1100	332	IW	-13.3	-4.4	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.982 (5)	0.990	0.035 (10)	1.880 (6)	0.106	0.035 (10)	1.880 (6)	0.103 (2)	1.880 (6)	0.103 (2)	0.106	0.035 (10)	1.880 (6)	0.103 (2)	0.106
3IT60M1A1WM	40.0	1100	330	WM	-10.9	-2.0	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	15	0.804 (5)	0.812	0.070 (4)	1.757 (5)	0.051	0.070 (4)	1.757 (5)	0.048 (2)	1.757 (5)	0.048 (2)	0.051	0.070 (4)	1.757 (5)	0.048 (2)	0.051
3IT60M1A1IW	40.0	1100	330	IW	-13.3	-4.4	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	15	0.953 (4)	0.963	0.056 (2)	1.904 (5)	0.052	0.056 (2)	1.904 (5)	0.049 (2)	1.904 (5)	0.049 (2)	0.052	0.056 (2)	1.904 (5)	0.049 (2)	0.052

<sup>a</sup> Abkürzungen der verwendeten Puffer: IW: Eisen-Wüstit; MW: Magnetit-Wüstit

<sup>b</sup> vol% von CO in der CO/CO<sub>2</sub>-Gas Mischung oder verwendete Festkörperpuffer (IW = Eisen-Wüstit; MW = Magnetit-Wüstit)

<sup>c</sup> logfO<sub>2</sub>-Werte: bestimmt mit einer EMK-Zelle oder von Puffer-Werten (IW = Eisen-Wüstit; MW = Magnetit-Wüstit)

<sup>d</sup> ΔNNO = logfO<sub>2</sub>(Experiment) - logfO<sub>2</sub>(NNO-Puffer); Werte für NNO-Puffer nach O'Neill & Powincheby (1993)

<sup>e</sup> Anzahl der EMS Analysen

<sup>f</sup> mean = Durchschnittswert Kation pro Formeleinheit

<sup>g</sup> max = Maximalwert Kation pro Formeleinheit

<sup>h</sup> Berechnung der stöchiometrischen Strukturformel auf der Basis von 4 Sauerstoff und 3 Kationen

\* Tmt mit geringem Ti<sup>3+</sup>-Gehalt, in der Tabelle ist nur der Ti<sup>4+</sup>-Gehalt angegeben

#### 4. Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Titanomagnetiten

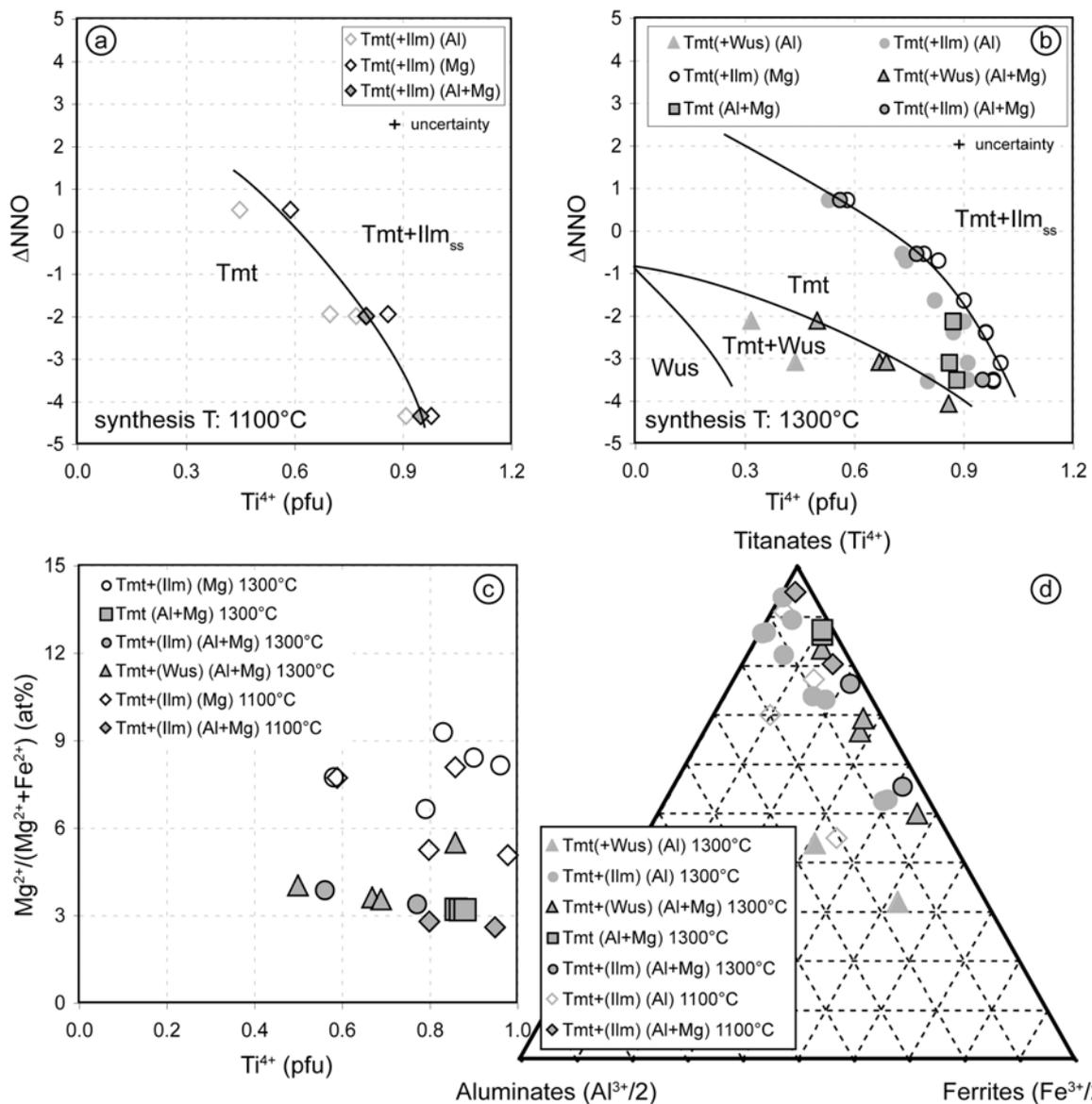


Abbildung 4.5: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Tmt des Fe-Ti±Al±Mg-O Systems (a und b) in Abhängigkeit der Sauerstoffugazität ( $\Delta NNO = \log fO_2(\text{Synthese}) - \log fO_2(\text{NNO-Puffer})$ ). (a) Proben, die bei  $1100^{\circ}C$  synthetisiert wurden. (b) Proben, die bei  $1300^{\circ}C$  synthetisiert wurden. (c) Variation des  $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ -Gehaltes der Tmt in Abhängigkeit ihres Ti-Gehaltes, Ungenauigkeit von  $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ -Gehalt und  $Ti^{4+}$ -Gehalt liegt in der Größenordnung der Symbole. (d) Plot der Tmt in einem  $Al^{3+}/2$ - $Fe^{3+}/2$ - $Ti^{4+}$ -Diagramm.

#### 4.2.2 Produkte aus subliquidus Experimenten

Es wurden Tmt±Ilm<sub>ss</sub>+Klinopyroxen±Plagioklas±Olivin+Glas-Paragenesen unter subliquidus Bedingungen synthetisiert. Dabei diente ein ferrobasaltisches Glas als Ausgangsmaterial. Das ferrobasaltische Glas wurde aus einer Mischung von Oxiden und Karbonaten hergestellt. Die chemische Zusammensetzung des Glases, die einer

differenzierten Schmelze eines Ferrobasaltes der Skaergaard-Intrusion, bei einem Kristallisationsgrad von 40 %, entspricht, ist ähnlich dem von Toplis & Carroll (1995) beschriebenen SC4-Glas. In dieser Arbeit wurde auf ein SC47-Glas (Kristallisationsgrad 47 %) zurückgegriffen. Durch die Wahl dieses Ausgangsmaterials ist ein relativ hoher Anteil von Fe-Ti-Oxiden und ein hoher Schmelzanteil (meist über 50 Vol%) zu erwarten.

Tabelle 4.2: Chemische Zusammensetzung des basaltischen Ausgangsglases „SC47“ im Vergleich mit den Ausgangsgläsern SC1 und SC4 von Toplis & Carroll (1995).

(wt%)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>(tot)</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
SC47	48.76 (15)	4.87 (6)	10.81 (12)	16.74 (22)	4.27 (6)	8.85 (8)	2.87 (6)	0.64 (2)	97.81
SC1	48.80 (3)	2.90 (1)	14.90 (2)	13.10 (5)	6.50 (1)	10.90 (1)	2.70 (1)	0.30 (2)	100.10
SC4	49.50 (5)	4.30 (2)	11.50 (1)	14.60 (4)	4.80 (1)	10.00 (1)	2.90 (1)	0.48 (3)	98.08

Die Proben wurden von verschiedenen Ausgangstemperaturen (1140 °C/ 1150 °C) über dem Liquidus (ca. 1100 °C) mit einer Rampe von 3 °/h auf die Endtemperaturen von 1052 °C bzw. 1083 °C in einem vertikalen Gasmischofen gebracht und bei der Endtemperatur zwischen 50 und 150 h getempert. Bei der Wahl der Endtemperatur wurde auf folgendes geachtet: (1) Tmt und Ilm<sub>ss</sub> sollten in der Probe bei den ausgewählten Sauerstoffugazitäten (-1.2 < ΔNNO < 0.2) nebeneinander koexistieren (vgl. Toplis & Carroll, 1995), (2) der Restschmelzanteil bei der Endtemperatur muss genügend groß sein, damit eine Equilibrierung zwischen Mineralphasen und Restschmelze in der Probe möglich ist.

Die Sauerstoffugazität konnte mit einer CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung eingestellt werden. Das CO/ CO<sub>2</sub>-Verhältnis wurde über den Zeitraum der Synthese konstant gehalten. Mit abnehmender Temperatur und einem konstanten CO/ CO<sub>2</sub>-Verhältnis nimmt der logfO<sub>2</sub>-Wert während der Synthesen um bis zu 1.6 log-Einheiten und ΔNNO um bis zu 0.26 Einheiten ab (Abb. 4.6). Dies kann zur Folge haben, dass die in der Probe enthaltenen Mineralphasen chemische Zonierungen aufweisen.

Die Synthesebedingungen und die chemischen Zusammensetzungen der Tmt sind Tab. 4.3 zu entnehmen. Es ist anzumerken, dass nur die chemischen Analysen Verwendung fanden, deren Oxidsummen nach der Berechnung von FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

aus  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ , basierend auf der idealen Stöchiometrie des Tmt, nicht weniger als 97 Gew% betragen. Proben, in denen der Tmt kleine Korngrößen zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$  aufwies (Proben: 2.5SC47x4.5, 2SC47x1.25, 2SC47x6), zeigten geringere Summen der Kationoxide als Proben mit größeren Tmt-Körnern (Korngrößen zwischen 20 und 50  $\mu\text{m}$ , Proben: 2.5SC47x2, 2SC47x4). Dies ist auch bei den chemischen Analysen der synthetischen Tmt von Toplis & Carroll (1995) zu beobachten. Der Grund für unterschiedliche Oxidsummen der Tmt in Abhängigkeit ihrer Korngrößen ist in den unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften der Körner bei den Messungen mit der EMS begründet (Evans et al., 2006). Analysen, bei denen ein erhöhter Anteil von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$  festgestellt werden konnte, wurden als Mischanalysen behandelt und aussortiert. Die Strukturformeln wurden mit den Elementen  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  berechnet.

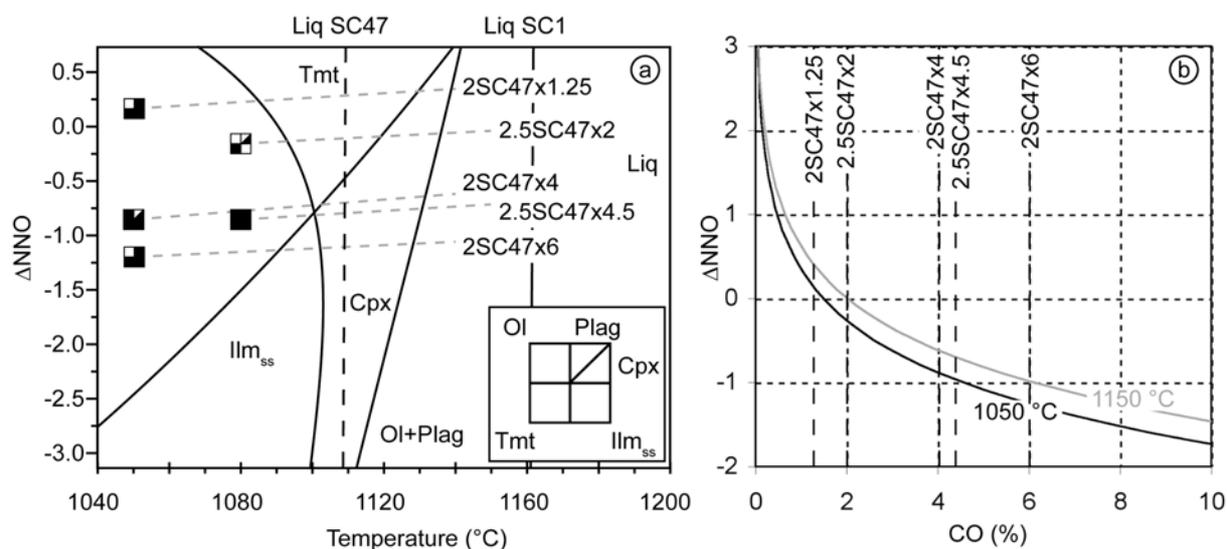


Abbildung 4.6: Kristallisationspfad und Änderung der Sauerstofffugazität während der Kristallisationsexperimente. (a) Verändertes Diagramm nach Toplis & Carroll (1995), schwarze Striche: Grenzen der Stabilitätsfelder von Liquidus-Phasen für eine Pauschalzusammensetzung eines SC1-Glases, grau gestrichelt: Kristallisationspfade der einzelnen Synthesen, schwarz gestrichelte Linie: Liquidus der SC47 Ausgangsmischung. Die Quadrate geben Auskunft über die Paragenese der Proben (siehe Legende rechts unten). (b) Änderung von  $\Delta\text{NNO}$  bei unterschiedlichem Anteil von CO (%) in der CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung bei den Temperaturen von 1150  $^{\circ}\text{C}$  (graue Kurve = Starttemperatur der Synthesen) und 1050  $^{\circ}\text{C}$  (schwarze Kurve = Endtemperatur der Synthesen).

Der Kristallisationsgrad der Proben liegt zwischen 10 Vol% (2.5SC47x2) und 75 Vol% (2SC47x1.25). Die Proben zeigen ein vitrophyrisches bis hyaloophitisches Gefüge (Abb. 4.7). Probe 2SC47x1.25 kann als einzige Probe aufgrund der Textur in einen 400 bis 500  $\mu\text{m}$  breiten Randbereich mit großen Mineralkörnern und einen

Kernbereich mit kleinen Mineralkörnern unterteilt werden. Im Kernbereich der Probe 2SC47x1.25 ist eine erhöhte Porosität erkennbar (Abb. 4.7 c und d).

Tabelle 4.3: Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzungen der in dieser Arbeit unter subliquidus Bedingungen synthetisierten Tmt im Fe-Ti-Al-Mg-Ca-Na-K-O System.

Sample ID	2.5SC47x2		2.5SC47x4.5		2SC47x1.25		2SC47x4		2SC47x6			
Phases	Tmt+Cpx+Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Cpx+Plag+(Ol)+Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Cpx+Plag+Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Cpx+(Ol)+Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Cpx+Plag+Gl			
synthesis conditions												
start T (°C) <sup>a</sup>	1150		1150		1140		1140		1140			
end T (°C) <sup>b</sup>	1082		1082		1053		1052		1053			
ramp (°C/h)	3		3		3		3		3			
time at start T (h) <sup>c</sup>	8		8		10		10		10			
ramp time (h)	23		23		29		29		29			
time at end T (h) <sup>d</sup>	86		60		150		50		246			
CO (vol.%) <sup>e</sup>	2.0		4.5		1.3		4.0		6.0			
log f O <sub>2</sub> at end <sup>f</sup>	-9.20		-10.00		-9.40		-10.20		-11.10			
ΔNNO at end <sup>g</sup>	-0.03		-0.69		0.16		-0.62		-1.54			
Tmt chemistry												
	mean <sup>h</sup>		max. <sup>i</sup>		mean <sup>h</sup>		max. <sup>i</sup>		mean <sup>h</sup>		max. <sup>i</sup>	
TiO <sub>2</sub> <sub>tot</sub> wt. %	21.84 (27)	22.18	23.81 (23)	24.35	17.53 (50)	18.49	22.98 (56)	23.82	24.68 (26)	25.23		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84 (6)	2.81	2.15 (5)	2.16	1.59 (6)	1.48	3.27 (7)	3.07	1.62 (4)	1.63		
FeO <sub>tot</sub>	66.76 (52)	66.76	66.22 (59)	65.42	73.90 (59)	72.71	67.28 (78)	65.84	66.86 (68)	67.14		
MgO	4.11 (8)	4.02	2.97 (7)	2.99	2.28 (7)	2.42	2.61 (7)	2.65	1.90 (4)	1.87		
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.603 (6)	0.612	0.669 (7)	0.686	0.493 (13)	0.521	0.638 (16)	0.667	0.703 (6)	0.713		
Al <sup>3+</sup>	0.123 (2)	0.122	0.095 (2)	0.096	0.070 (3)	0.065	0.142 (3)	0.135	0.072 (2)	0.072		
Fe <sup>3+</sup>	0.671 (10)	0.655	0.566 (14)	0.532	0.944 (25)	0.893	0.582 (32)	0.531	0.522 (12)	0.502		
Fe <sup>2+</sup>	1.378 (9)	1.392	1.504 (8)	1.519	1.366 (13)	1.386	1.495 (15)	1.520	1.596 (7)	1.608		
Mg <sup>2+</sup>	0.225 (4)	0.220	0.166 (3)	0.167	0.127 (4)	0.135	0.143 (4)	0.147	0.107 (2)	0.105		

<sup>a</sup> Starttemperatur des Experimentes

<sup>b</sup> Endtemperatur des Experimentes

<sup>c</sup> Haltezeit beim Start des Experimentes

<sup>d</sup> Haltezeit am Ende des Experimentes

<sup>e</sup> Volumenprozent von CO in der CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung

<sup>f</sup> logfO<sub>2</sub>-Werte: bestimmt mit einer EMK-Zelle

<sup>g</sup> ΔNNO = logfO<sub>2</sub>(Experiment) - logfO<sub>2</sub>(NNO-Puffer); Werte für NNO-Puffer nach O'Neill & Pownceby (1993)

<sup>h</sup> mean = Durchschnittswert der EMP Analysen, Berechnung der stöchiometrischen Strukturformel auf der Basis von 4 Sauerstoff und 3 Kationen

<sup>i</sup> max = EMP Analyse mit dem höchsten Ti-Gehalt

Die kristallisierten Mineralphasen (Titanomagnetit (Tmt) ± Ilmenit (Ilm<sub>ss</sub>) + Klinopyroxen (Cpx) ± Plagioklas (Plag) ± Olivin (Ol)) sind in den Proben in unterschiedlichen Anteilen, Korngrößen und Ausbildungsformen enthalten.

Tmt ist in allen Proben enthalten. Die Kristalle des Tmt sind teilweise idiomorph

ausgebildet, überwiegend weisen sie eine hypidiomorphe bis xenomorphe Ausbildung auf. Vereinzelt sind skelettartige Kristalle in den Proben vorhanden (Abb. 4.7 e). Die Korngröße der Tmt-Kristalle ist in den Proben 2.5SC47x4.5 und 2.5SC47x1.25 zwischen 5 und 20  $\mu\text{m}$ . In den Proben 2.5SC47x2 und 2SC47x4 weisen die Tmt-Kristalle Korngrößen von bis zu 50  $\mu\text{m}$  auf. An den bis zu 50  $\mu\text{m}$  großen Tmt-Körnern konnten chemische Messungen am Rand und im Kern durchgeführt werden. Die Messungen erbrachten keinen eindeutigen Hinweis auf eine chemische Kern-Randzonierung der Tmt-Körner. Die Variationen in den Al- und Mg-Gehalten der Tmt sind in Abbildung 4.8 für alle Proben dargestellt. Die Standardabweichung für Al beträgt maximal 0.003 pfu, für Mg maximal 0.004 pfu. Bei Kontakt des Tmt mit unterschiedlichen Mineralphasen oder mit Platindraht konnte in keiner Probe eine signifikante Änderung im Chemismus der Tmt festgestellt werden. Die Tmt besitzen in allen Proben, ausgenommen Probe 2SC47x4, fast doppelt so große Mg-Gehalte (pfu) im Vergleich zu den Al-Gehalten (pfu). Die Mg-Gehalte liegen zwischen 0.100 und 0.174 pfu, die Al-Gehalte zwischen 0.064 und 0.100 pfu. Eine Sonderstellung nehmen die Tmt der Proben 2.5SC47x2 und 2SC47x4 ein. Sie weisen einen maximalen Al-Gehalt von 0.142 pfu auf. Die höheren Al-Gehalte der Tmt in diesen Proben sind durch die geringe bzw. ausbleibende Kristallisation von Plagioklas bedingt (Abb. 4.7 a und e). Des Weiteren besitzen die Tmt der Probe 2.5SC47x2 maximale Mg-Gehalte von 0.225 pfu, diese sind mit der geringen Kristallisation von Klinopyroxen und/ oder Olivin zu begründen.

In allen Proben, bis auf die Probe 2.5SC47x2, ist  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  enthalten. Die xenomorphen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Kristalle sind größtenteils stengelig (Abb. 4.7 c, e und f). Oft sind skelettartige Kristallformen zu erkennen. Die Kristalle besitzen Ausmaße zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$  in der Breite und bis zu 100  $\mu\text{m}$  in der Länge. Die Ti-Gehalte der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  variieren zwischen 0.8 und 0.93. Die Al-Gehalte sind mit  $< 0.001$  pfu sehr gering, die Mg-Gehalte variieren zwischen 0.09 und 0.15 pfu.

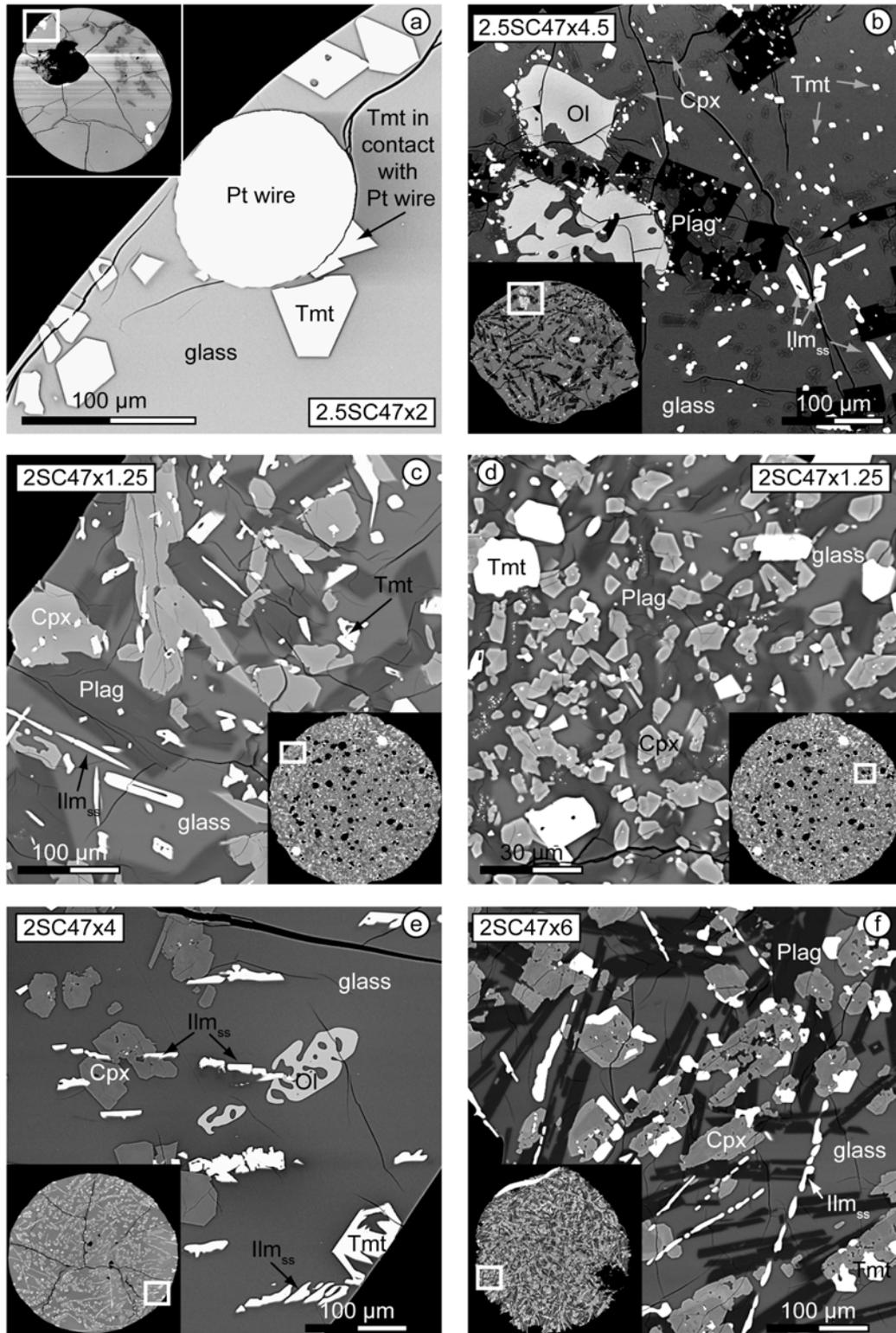


Abbildung 4.7: BSE-Bilder der Kristallisationsprodukte, kleines Bild in den Abbildungen ist jeweils das Übersichtsbild der Probe, Probenausschnitt ist im Übersichtsbild mit einem kleinen Rechteck gekennzeichnet, Probennummer ist im weißen Kasten angegeben.

#### 4. Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Titanomagnetiten

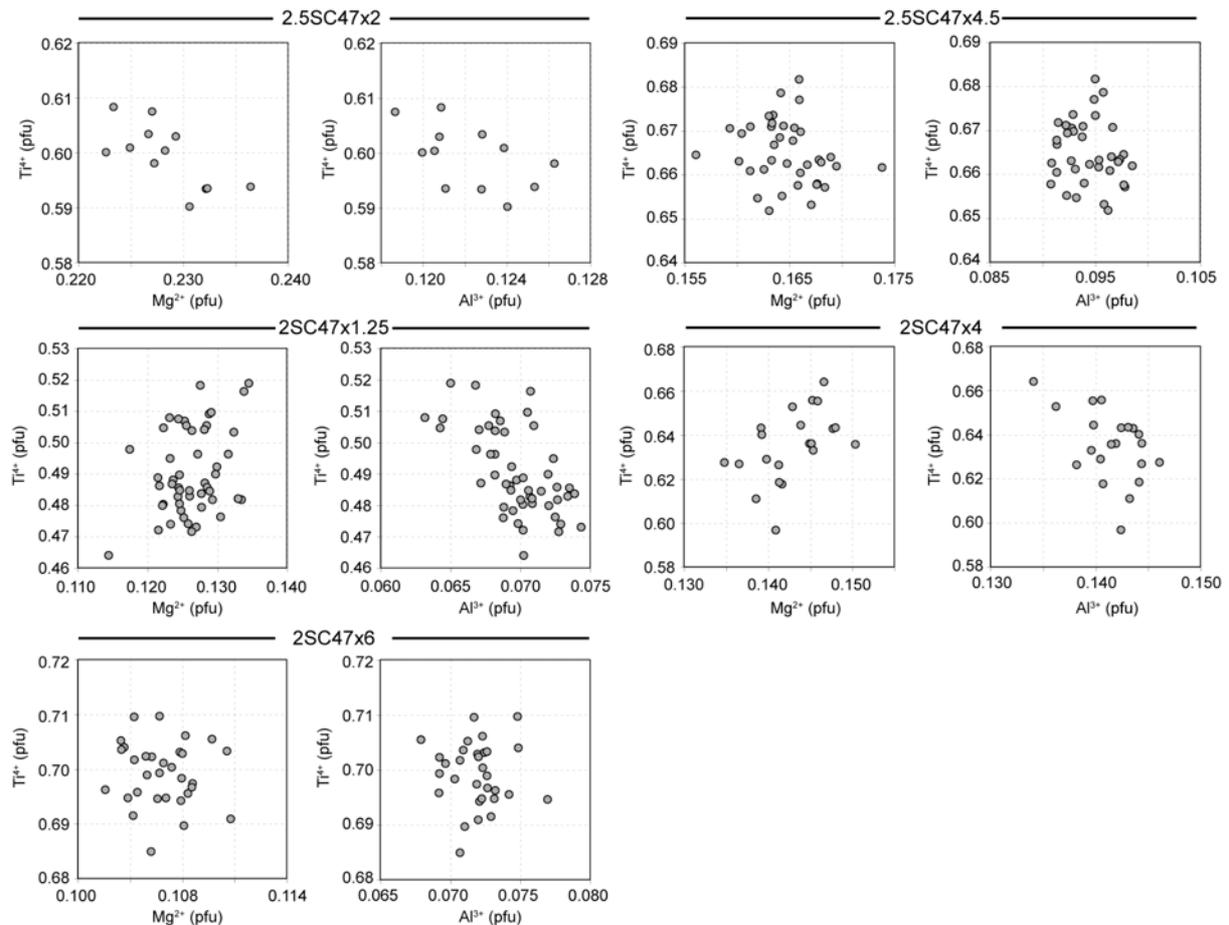


Abbildung 4.8: Chemische Variationen in den Ti-, Al- und Mg-Gehalten der Tmt in den Proben, die unter subliquidus Bedingungen synthetisiert wurden.

Klinopyroxene sind in allen Proben enthalten. Die überwiegend hypidiomorphen Cpx-Kristalle variieren in der Korngröße zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$ . Die Cpx zeigen eine deutliche chemische Kern-Randzonierung (Abb. 4.7 f). Teilweise sind kleinere Tmt-Einsprenglinge im Cpx enthalten. Die Korngröße dieser Tmt-Einschlüsse liegt bei  $< 5 \mu\text{m}$ , die chemische Zusammensetzung dieser Tmt ist daher mit der Mikrosonde nicht bestimmbar. Da Cpx eine der Mineralphasen ist, die in der Frühphase der Synthese auskristallisiert, müssen sich die eingeschlossenen Tmt ebenfalls in einer frühen Phase der Synthese gebildet haben. In einer späteren Phase der Synthese sind die vom Cpx umgebenen Tmt vermutlich nicht mehr in Kontakt mit der Schmelze. Eine Equilibrierung der Tmt mit der Schmelze bei den Endtemperaturen ist somit nicht mehr möglich. Die eingeschlossenen Tmt haben eine andere chemische Zusammensetzung (Ti-reicher) als die Tmt in Kontakt mit dem Glas. Mit den  $\chi(T)$ -Messungen konnte das Vorhandensein eines Ti-reicheren

Tmt nachgewiesen werden (Kap. 4.3.4).

Außer den Proben 2.5SC47x2 und 2SC47x4 enthalten alle Proben Plagioklas als Hauptmineralphase neben Cpx. Die Plag-Kristalle sind hypidiomorph ausgebildet. Sie weisen einen leistenförmigen Habitus mit Breiten zwischen 20 und 50  $\mu\text{m}$  und Längen bis 200  $\mu\text{m}$  auf. Es sind Einschlüsse von Tmt und Cpx im Plag enthalten (Abb. 4.7 b und c). Da Plag wie Cpx eine Mineralphase ist, die in der Frühphase der Synthese auskristallisiert, sollten die Tmt-Einschlüsse, wie bei den Tmt-Einschlüssen im Cpx beschrieben, Ti-reicher sein als die Tmt in Kontakt mit dem Glas.

In den Proben 2.5SC47x4.5 und 2SC47x4 ist Olivin auskristallisiert. Der Mengenanteil des Ol liegt bei unter 5 Vol%. Die Ol-Kristalle sind xenomorph und weisen Resorptionen mit starken Ausbuchtung auf (Abb. 4.7 e). Die Korngröße der Ol-Kristalle liegt zwischen 200 und 300  $\mu\text{m}$ .

In Tabelle 4.4 sind die chemischen Analysen der Tmt und der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  zweier Experimente von Toplis & Carroll (1995) zwei Experimenten unter ähnlichen Synthesebedingungen aus dieser Arbeit gegenüber gestellt. Im Phasenbestand und der chemischen Zusammensetzung der Tmt und  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  sind die Proben 2.5SC47x4.5 und Fe-51 sehr gut miteinander vergleichbar. In der Probe 2SC47x4 ist im Gegensatz zur Probe Fe-52 von Toplis & Carroll (1995) kein Plag auskristallisiert. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist in den Tmt dieser Arbeit deutlich höher als in den Tmt von Toplis & Carroll (1995). Generell konnte bei Experimenten mit  $\Delta\text{NNO}$  zwischen -0.62 und -0.03 kein Plag in den Proben nachgewiesen werden. Die Ursache der Nichtkristallisation von Plag konnte bisher nicht geklärt werden. Bernhardt (2001) stellte bei ähnlichen Experimenten mit höheren Endtemperaturen (um 1140  $^{\circ}\text{C}$ ) ebenfalls keine Plagioklaskristallisation bei  $-3.2 < \Delta\text{NNO} < 0.3$  und  $0.8 < \Delta\text{NNO} < 2.8$  in Proben mit einer SC1-P-Pauschalzusammensetzung fest.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  konnte im Gegensatz zu den Ergebnissen von Toplis & Carroll (1995) in der Probe 2.5SC47x2 bei hohen Sauerstoffugazitäten nicht nachgewiesen werden. Toplis & Carroll (1995) definierten die Grenze des Stabilitätsfeldes von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  bei hohen Sauerstoffugazitäten anhand eines Datenpunktes. Es ist daher anzunehmen, dass die Grenze des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Stabilitätsfeldes eventuell einen anderen Verlauf besitzt. Olivin ist von Toplis &

Carroll (1995) nur in Proben bei Sauerstoffugazitäten  $\Delta\text{NNO} < -0.8$  beobachtet worden. Ol konnte in dieser Arbeit nur in zwei Proben, deren  $\Delta\text{NNO}$ -Wert zwischen -0.62 bis -0.69 lag, nachgewiesen werden. Bei der Probe 2SC47x6, die bei einer Sauerstoffugazität von  $\Delta\text{NNO} = -1.54$  synthetisiert wurde, ist gegenüber den Proben von Toplis & Carroll (1995) kein Ol nachweisbar.

Tabelle 4.4: Synthesebedingungen, Phasen und chemische Zusammensetzungen der Fe-Ti-Oxide von zwei in dieser Arbeit synthetisierten Kristallisationsexperimenten im Vergleich mit den Daten von Toplis & Carroll (1995) (T & C ('95)).

Sample		Phases	Tmt	T (°C)	logf O <sub>2</sub>	ΔFMQ	wt%								
							SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	total
Fe-51	T & C ('95)	Plag+Px+Tmt+ Ilm <sub>ss</sub> +Gl	Tmt	1078	-9.96	0.00	0.10	23.86	2.18	67.49	2.70	0.24	0.06	0.02	96.65
			Ilm <sub>ss</sub>	1078	-9.96	0.00	0.02	48.41	0.46	44.94	3.36	0.30	0.07	0.02	97.60
2.5SC47x4.5	this study	Plag+Px+Tmt+ Ilm <sub>ss</sub> +Ol+Gl	Tmt	1082	-10.00	-0.09	0.17	23.81	2.15	66.20	2.97	0.23	0.01	0.01	97.54
			Ilm <sub>ss</sub>	1082	-10.00	-0.09	0.04	49.27	0.05	44.12	3.70	0.23	0.02	0.02	98.28
Fe-52	T & C ('95)	Plag+Px+Tmt+ Ilm <sub>ss</sub> +Gl	Tmt	1057	-10.32	-0.06	0.17	24.24	1.88	67.29	2.09	0.32	0.07	0.02	96.08
			Ilm <sub>ss</sub>	1057	-10.32	-0.06	0.02	47.90	0.43	46.20	2.51	0.30	0.00	0.00	97.36
2SC47x4	this study	Px+Tmt+Ilm <sub>ss</sub> + Ol+Gl	Tmt	1052	-10.20	0.13	0.12	22.98	3.27	67.28	2.61	0.11	0.02	0.01	98.62
			Ilm <sub>ss</sub>	1052	-10.20	0.13	0.07	48.72	0.15	45.06	3.21	0.25	0.01	0.02	98.35

### 4.3 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

#### 4.3.1 Form der $\chi(T)$ -Kurven bei verschiedenen Ti-Gehalten der Titanomagnetite

Mit der Änderung des Ti-Gehaltes der Tmt können 3  $\chi(T)$ -Kurventypen unterschieden werden. Diese Kurventypen sind mit den Kurventypen der Tmt im Fe-Ti-O System vergleichbar. Die Form der  $\chi(T)$ -Kurven ist vom magnetischen Signal der Tmt geprägt. Es konnte keine Abhängigkeit der Kurvenform vom Al- bzw. Mg-Gehalt festgestellt werden.

Der überwiegende Teil der Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt ist Ti-reich (Ti > 0.9 pfu). Diese Tmt zeigen eine flache  $\chi(T)$ -Kurvenform mit nur einem scharfen symmetrischen Peak (Hopkinson Peak) (Abb. 4.9 a). Der scharfe Abfall der Suszeptibilität nach Erreichen des Peakmaximums stellt den magnetischen Ordnungsübergang vom ferrimagnetischen zum paramagnetischen Zustand des Tmt dar ( $T_C$ ). Tmt mit Ti-Gehalten von 0.85 bis 0.7 pfu zeigen einen leicht

asymmetrischen Peak (Abb. 4.9 b). Die linke Flanke des Peaks erhält einen immer stärker werdenden konvexen Charakter. Der Peak verschiebt sich mit abnehmendem Ti-Gehalt zu höheren Temperaturen ( $T_C$  der  $T_{mt}$  steigt). Bei Proben, in denen  $T_{mt}$  und  $Ilm_{ss}$  koexistieren, ist häufig das magnetische Signal des  $Ilm_{ss}$  als Peak auf der linken Flanke des  $T_{mt}$ -Peaks zu erkennen. Liegen die Ti-Gehalte der  $T_{mt}$  im Intervall zwischen 0.3 und 0.6 pfu wird der  $T_{mt}$ -Peak immer breiter. Die linke Flanke des Peaks zeigt den allmählichen Anstieg in der magnetischen Suszeptibilität mit steigender Temperatur, wogegen die rechte Flanke den abrupten Abfall in der magnetischen Suszeptibilität abbildet (Abb. 4.9 c).

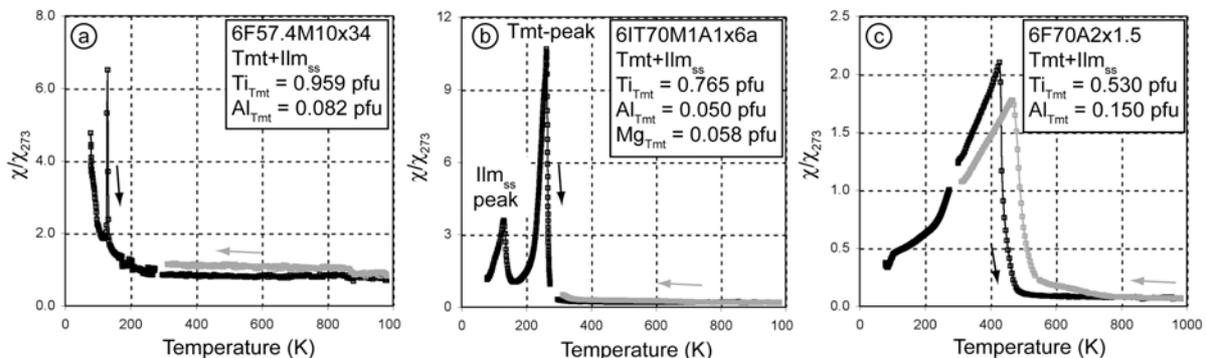


Abbildung 4.9: Beispiele für  $\chi(T)$ -Kurven  $T_{mt}$ -führender Proben, deren  $T_{mt}$  Al- und/ oder Mg-haltig sind. Die magnetische Suszeptibilität wurde auf den Wert bei Raumtemperatur normiert. Die Ti-Gehalte der  $T_{mt}$  nehmen von (a) nach (c) zu. Die schwarzen Kurven wurden während des Aufheizens, die grauen Kurven während des Abkühlens aufgenommen.

Chemisch homogene  $T_{mt}$  zeigen mit steigender Temperatur einen abrupten Abfall in der magnetischen Suszeptibilität nach Erreichen eines Maximalwertes. Proben, die unter subsolidus Bedingungen getempert wurden, lassen dieses Verhalten oft in ihren  $\chi(T)$ -Kurven erkennen. Proben, die chemisch unterschiedliche  $T_{mt}$  enthalten, weisen rundliche Peaks in ihren  $\chi(T)$ -Kurven auf. Dies ist bei den unter subliquidus Bedingungen synthetisierten Proben 2SC47x1.25 und 2SC47x4 zu beobachten. Die chemisch inhomogenen Proben und die Bestimmung der  $T_C$  aus ihren  $\chi(T)$ -Kurven werden gesondert in Kapitel 4.3.4 behandelt.

#### 4.3.2 Bestimmung der Curie-Temperatur aus den $\chi(T)$ -Kurven

In Kapitel 3.3.2 wurde ausführlich begründet, warum für die Bestimmung der  $T_C$  von  $T_{mt}$  auf die „Peak-Methode“ zurückgegriffen wurde. Diese Bestimmungs-

methode wurde auch bei Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt angewendet. Der überwiegende Teil der Al- und/ oder Mg-führenden Tmt zeigt beim Überschreiten einer gewissen Temperatur in den  $\chi(T)$ -Kurven einen scharfen Peak oder einen abrupten Abfall. Bei diesen Tmt wird die  $T_C$  als die Temperatur angenommen, bei der die magnetische Suszeptibilität ihr Maximum aufweist (Abb. 4.10 a).

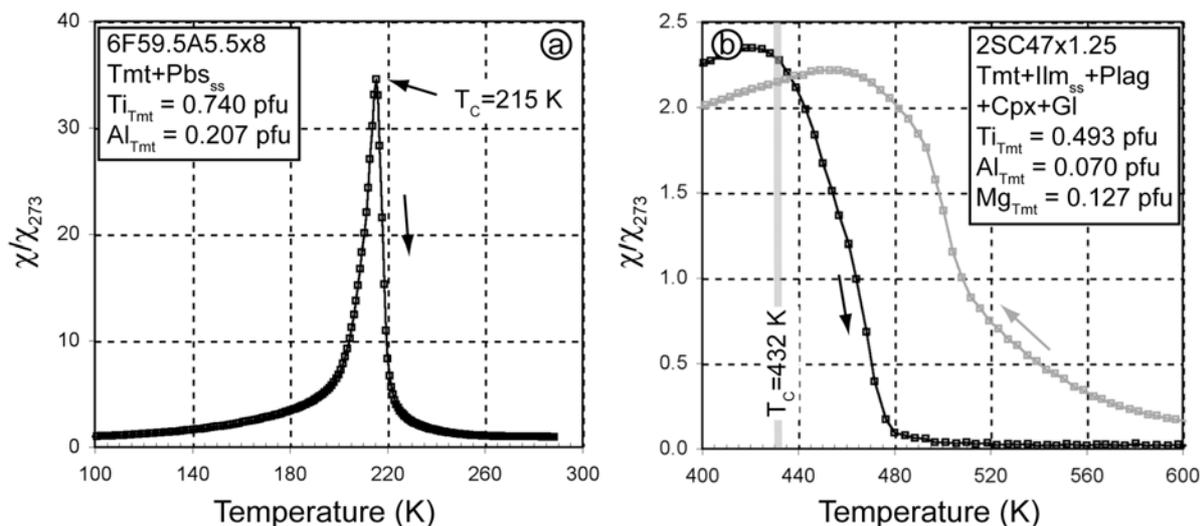


Abbildung 4.10: Bestimmung der  $T_C$  von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt aus den  $\chi(T)$ -Kurven. (a) homogener Tmt, die  $\chi(T)$ -Kurve zeigt einen scharfen Peak, die  $T_C$  wird als Peak-Temperatur angenommen. (b) chemisch inhomogener Tmt, die Abnahme der magnetischen Suszeptibilität mit steigender Temperatur ist nicht scharf, die  $T_C$  wird als die Temperatur angenommen, bei der der Abfall der magnetischen Suszeptibilität am stärksten einsetzt.

Bei Tmt, die einen rundlichen Peak in ihrer  $\chi(T)$ -Kurve aufweisen, wurde die Temperatur als  $T_C$  angenommen, bei der die magnetische Suszeptibilität am stärksten abfällt. Der rundliche Peak in den  $\chi(T)$ -Kurven wird durch eine chemische Inhomogenität der Tmt hervorgerufen (Kap. 4.3.4).

In Tab. 4.5 sind die ermittelten  $T_C$  der Tmt unter Anwendung von drei verschiedenen Methoden („Peak-Methode“, „ $1/\chi$ -Methode“, „Grommé-Methode“) aufgelistet, um eine Vergleichbarkeit der  $T_C$ -Werte zu früheren Studien herstellen zu können (z. B. Gonzales et al., 1997; Kontny et al., 2003; de Wall et al., 2004; Vahle, 2005).

Tabelle 4.5: Chemische Zusammensetzung und  $T_C$  der Al- und/ oder Mg-führenden Tmt.

Sample ID	phases	n <sup>b</sup>	Tmt chemistry <sup>a</sup>						Tc from $\chi(T)$ -curves (K) <sup>c</sup>									
			Ti <sup>4+</sup> (pfu)		Al <sup>3+</sup> (pfu)		Fe <sup>3+</sup> (pfu)		Fe <sup>2+</sup> (pfu)		Mg <sup>2+</sup> (pfu)		peak		1/ $\chi$		Grommé	
			mean	( $\sigma$ )	mean	( $\sigma$ )	mean	( $\sigma$ )	mean	( $\sigma$ )	mean	( $\sigma$ )	mean	( $\sigma$ )	heat	cool	heat	cool
6F70A2x1.5	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.530	(4)	0.150	(4)	0.790	(9)	1.300	(4)	430	475	430	475	439	509		
6IT60A2x28	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	9	0.894	(5)	0.133	(1)	0.080	(11)	1.893	(5)	142	143	143	146	146	146		
6IT60A2x55*	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.914	(6)	0.121	(2)	0.000	(0)	1.914	(6)	111	111	111	114	114	114		
6IT60A2x1.5a	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	10	0.527	(4)	0.168	(2)	0.778	(9)	1.526	(4)	431	481	434	484	439	503		
6IT60A2x6a	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	10	0.731	(4)	0.174	(2)	0.364	(8)	1.731	(4)	249	260	260	262	262	262		
6F59.5A5.5x18	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	8	0.824	(3)	0.230	(5)	0.138	(9)	1.824	(3)	151	155	155	155	155	155		
6F59.5A5.5x34	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	10	0.869	(4)	0.252	(2)	0.011	(8)	1.868	(4)	118	118	118	124	124	124		
6F59.5A5.5x66*	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	8	0.804	(3)	0.277	(3)	0.000	(0)	1.804	(3)	90	90	90	94	94	94		
6F59.5A5.5x8	Tmt+Pbs <sub>ss</sub>	15	0.740	(7)	0.207	(6)	0.312	(10)	1.740	(7)	215	218	218	221	221	221		
6F90A10x28	Tmt+Wus	10	0.320	(3)	0.322	(5)	1.038	(7)	1.319	(3)	488	499	488	499	496	506		
6F90A10x55	Tmt+Wus	9	0.441	(7)	0.500	(12)	0.617	(10)	1.439	(7)	274	288	288	300	300	300		
6F70M2x1.5	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.580	(3)	0.070	(1)	0.830	(6)	1.430	(3)	437	480	438	482	451	502		
6IT60M2x6a	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	8	0.793	(3)	0.050	(2)	0.413	(6)	1.677	(3)	265	270	270	274	274	274		
6F57.4M10x8	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.830	(4)	0.037	(3)	0.341	(9)	1.660	(4)	228	228	228	234	234	234		
6F57.4M10x18	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	15	0.899	(4)	0.036	(2)	0.201	(7)	1.739	(3)	164	164	164	167	167	167		
6F57.4M10x34	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.959	(3)	0.036	(2)	0.082	(7)	1.795	(4)	129	130	130	131	131	131		
6F57.4M10x34a	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.965	(5)	0.036	(2)	0.070	(10)	1.803	(5)	130	130	130	134	134	134		
6IT60M2x55*	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	9	0.996	(4)	0.075	(1)	0.001	(3)	1.888	(4)	113	114	114	116	116	116		
6IT70M1A1x1.5	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.560	(3)	0.070	(1)	0.820	(6)	1.490	(3)	436	468	438	474	446	490		
6IT70M1A1x6a	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	9	0.766	(3)	0.050	(2)	0.418	(7)	1.709	(3)	263	264	264	268	268	268		
6IT70M1A1x55	Tmt	8	0.872	(4)	0.037	(3)	0.219	(10)	1.817	(4)	159	161	161	162	162	162		
6IT70M1A1x28	Tmt	10	0.875	(4)	0.036	(2)	0.214	(10)	1.819	(5)	171	171	171	172	172	172		
6IT70M1A1x66	Tmt	15	0.878	(4)	0.036	(2)	0.209	(7)	1.822	(4)	158	160	160	152	152	152		
6F90M1A1x28	Tmt+Wus	10	0.498	(3)	0.075	(1)	0.929	(6)	1.441	(3)	451	464	456	464	460	476		
6F90M1A1x55	Tmt+Wus	9	0.667	(7)	0.110	(16)	0.555	(8)	1.608	(8)	274	274	274	300	300	300		
6F85M1A1x55	Tmt+Wus	9	0.695	(5)	0.069	(1)	0.542	(11)	1.636	(6)	274	274	274	170	170	170		
6F90M1A1x79	Tmt+Fe <sup>o</sup> +Wus	4	0.831	(6)	0.081	(4)	0.256	(11)	1.732	(5)	167	167	167	196	196	196		
3IT60A2WM	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	7	0.769	(2)	0.183	(8)	0.278	(7)	1.769	(2)	191	194	194	155	155	155		
3F59.5A5.5x16.5	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	10	0.700	(4)	0.403	(2)	0.198	(9)	1.699	(4)	152	154	154	111	111	111		
3IT60A2IW	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	9	0.911	(6)	0.138	(12)	0.040	(8)	1.911	(6)	110	110	110	398	398	398		
3F59.5A5.5x1.25	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	2	0.462	(1)	0.389	(1)	0.688	(2)	1.461	(2)	386	407	394	455	455	455		

4. Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Titanomagnetiten

Fortsetzung Tabelle 4.5:

Sample ID	phases	Tmt chemistry <sup>a</sup>										Tc from $\chi(T)$ -curves (K) <sup>c</sup>					
		Ti <sup>4+</sup> (pfu)		Al <sup>3+</sup> (pfu)		Fe <sup>3+</sup> (pfu)		Fe <sup>2+</sup> (pfu)		Mg <sup>2+</sup> (pfu)		peak		1/ $\chi$		Grommé	
		n <sup>b</sup>	mean (σ)	mean (σ)	mean (σ)	mean (σ)	mean (σ)	mean (σ)	mean (σ)	mean (σ)	mean (σ)	heat	cool	heat	cool	heat	cool
3F57.4M10x1.25	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.590 (4)		0.820 (8)	1.445 (5)	0.145 (2)	434	438	441							
3IT60M2WM	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	3	0.799 (3)		0.402 (6)	1.705 (3)	0.094 (2)	239	242	243							
3F57.4M10x16.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.859 (2)		0.282 (5)	1.711 (2)	0.148 (2)	186	188	189							
3IT60M2IW	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	10	0.982 (5)		0.035 (10)	1.880 (6)	0.103 (2)	110	110	112							
3IT60M1A1WM	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	15	0.804 (5)	0.070 (4)	0.321 (11)	1.757 (5)	0.048 (2)	206	216	218							
3IT60M1A1IW	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	15	0.953 (4)	0.056 (2)	0.039 (9)	1.904 (5)	0.049 (2)	110	110	112							
2.5SC47x2**	Tmt+Cpx+Gl	11	0.603 (6)	0.123 (2)	0.671 (10)	1.378 (9)	0.225 (4)	318	336	354							
2.5SC47x4.5**	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Plag+Cpx+(O)+Gl	36	0.669 (7)	0.095 (2)	0.566 (14)	1.504 (8)	0.166 (3)	278	280	287							
2SC47x1.25**	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Cpx+Plag+Gl	50	0.493 (13)	0.070 (3)	0.944 (25)	1.366 (13)	0.127 (4)	432	493	512							
2SC47x4**	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Cpx+(O)+Gl	21	0.638 (16)	0.142 (3)	0.582 (32)	1.495 (15)	0.143 (4)	307	324	364							
2SC47x6**	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Cpx+Plag+Gl	31	0.703 (6)	0.072 (2)	0.522 (12)	1.596 (7)	0.107 (2)	270	275	286							

<sup>a</sup> Durchschnittswerte der Kationen pro Formeleinheit, Berechnung der stöchiometrischen Strukturformel auf der Basis von 4 Sauerstoff und 3 Kationen

<sup>b</sup> Anzahl der EMS Analysen

<sup>c</sup> T<sub>c</sub> bestimmt aus  $\chi(T)$ -Kurven von den Aufheiz- (heat) und Abkühlpfaden (cool). T<sub>c</sub> bestimmt von  $\chi(T)$ -Kurven, die mit KLY2 aufgenommen wurden sind kursiv dargestellt. T<sub>c</sub> die aus den  $\chi(T)$ -Kurven nur schwer bestimmt werden konnten, sind mit „?“ gekennzeichnet.

\* Tmt mit geringem Ti<sup>3+</sup>-Gehalt, in der Tabelle ist nur der Ti<sup>4+</sup>-Gehalt angegeben

\*\* Angaben der Kationen pro Formeleinheit des Ti-reichsten Tmt

### 4.3.3 Nichtreversible Kurvenverläufe bei $\chi(T)$ -Messungen

Alle Al- und/ oder Mg-führenden Tmt mit  $T_C$  oberhalb von Raumtemperatur zeigen in ihren  $\chi(T)$ -Kurven eine Irreversibilität, vergleichbar mit der Irreversibilität der Tmt im Fe-Ti-O System. Die  $T_C$  der Aufheizkurven ( $T_{C(\text{heating})}$ ) sind immer größer als die  $T_C$  der Abkühlkurven ( $T_{C(\text{cooling})}$ ). Die Differenz ( $\Delta T_{C(c-h)}$ ) zwischen  $T_{C(\text{cooling})}$  und  $T_{C(\text{heating})}$  ist, wie im Fe-Ti-O System, von der Paragenese der Tmt abhängig. Tmt in Paragenese mit Wus zeigen mit maximal 15 K die geringste  $\Delta T_{C(c-h)}$ , Tmt in Paragenese mit  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  dagegen mit bis zu 61 K den größten  $\Delta T_{C(c-h)}$ -Wert (Abb. 4.11). Die Al- und/ oder Mg-führenden Tmt, die mit  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  koexistieren, besitzen bis zu 20 K höhere  $\Delta T_{C(c-h)}$ -Werte als die Tmt im Fe-Ti-O System bei gleichem Ti-Gehalt. Al- und/ oder Mg-führende Tmt in Paragenese mit Wus weisen leicht höhere  $\Delta T_{C(c-h)}$ -Werte (bis 5 K) als Tmt in Paragenese mit Wus im Fe-Ti-O System bei gleichem Ti-Gehalt auf.

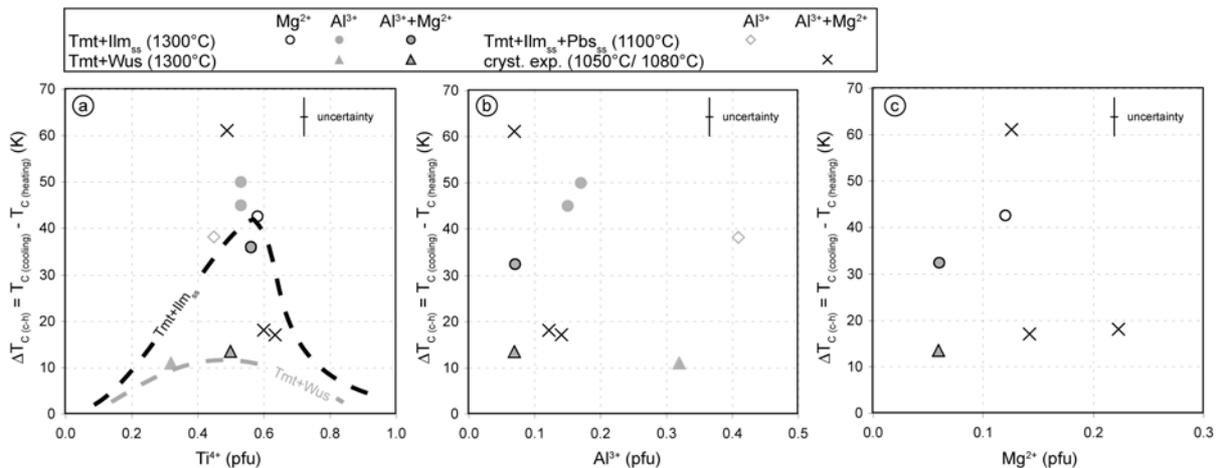


Abbildung 4.11: Differenz ( $\Delta T_{C(\text{cooling-heating})}$ ) der  $T_C$ , bestimmt aus den Abkühlkurven ( $T_{C(\text{cooling})}$ ) und den Aufheizkurven ( $T_{C(\text{heating})}$ ) der  $\chi(T)$ -Messungen von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt. (a) Abhängigkeit zwischen  $\Delta T_{C(c-h)}$  vom Ti-Gehalt der Tmt, gestrichelte Linien geben die Trends der Tmt in Paragenese mit  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  (schwarz) und Tmt in Paragenese mit Wus (grau) im Fe-Ti-O System, synthetisiert bei 1300 °C, wieder. (b) Abhängigkeit der  $\Delta T_{C(c-h)}$  vom Al-Gehalt der Tmt. (c) Abhängigkeit der  $\Delta T_{C(c-h)}$  vom Mg-Gehalt der Tmt.

Aufgrund der Tatsache, dass die meisten Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt einen Ti-Gehalt zwischen 0.5 und 0.6 pfu besitzen, konnte, wie bei den Tmt im Fe-Ti-O System, kein allgemeiner Trend einer Abhängigkeit der Irreversibilität vom Ti-Gehalt der Tmt festgestellt werden. Es war ebenfalls kein Trend zu erkennen, dass die Irreversibilität mit steigendem Al- und/ oder Mg-Gehalt zunimmt. Al beeinflusst die

Irreversibilität der Tmt vermutlich stärker als Mg.

Im Fe-Ti-O System wurde die Irreversibilität in den  $\chi(T)$ -Kurven auf eine Neuordnung der Kationverteilung während der Messungen im Tmt zurückgeführt. Die Diskrepanz in  $\Delta T_{C(c-h)}$  zwischen Tmt in Paragenese mit Ilm<sub>ss</sub> und Tmt in Paragenese mit Wus im Fe-Ti-O System ist wahrscheinlich durch eine unterschiedliche Kationfehlstellenkonzentration bedingt (Tmt+Ilm<sub>ss</sub> = Tmt mit hoher Kationfehlstellenkonzentration, Tmt+Wus = Tmt mit geringer Kationfehlstellenkonzentration). Durch eine größere Kationfehlstellenkonzentration wird vermutlich die Neuordnung der Kationen während der  $\chi(T)$ -Messungen begünstigt.

Eine Kationneuverteilung während der  $\chi(T)$ -Messungen findet wahrscheinlich auch in den Al- und/ oder Mg-führenden Tmt statt. Die Tatsache, dass die mit Al dotierten Tmt deutlich höhere (bis 10 K) Irreversibilitätswerte im Gegensatz zu den Tmt im Fe-Ti-O System aufweisen, ist vermutlich auf eine erhöhte Kationfehlstellenkonzentration im Tmt zurückzuführen. Sauerzapf (2006) konnte durch Bestimmung der Gitterkonstanten und EELS-Messungen bei Al-führenden Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Proben im Tmt mit einem Ti-Gehalt von 0.8 pfu eine Kationfehlstellenkonzentration von 8 % ermitteln. Die Irreversibilitätswerte der mit Mg dotierten Tmt sind im Vergleich zu den Irreversibilitätswerten der Tmt im Fe-Ti-O System nahezu identisch (Abweichungen max. 2 K). Mg-führende Tmt der Paragenese Tmt+Ilm<sub>ss</sub> mit Ti-Gehalten von 0.8 pfu besitzen eine 4 %-ige Kationfehlstellenkonzentration (Sauerzapf, 2006). Im Fe-Ti-O System konnte bei Tmt mit Ti-Gehalten von 0.8 pfu eine Kationfehlstellenkonzentration von 3 % festgestellt werden (Sauerzapf, 2006). Die Irreversibilität bei Tmt mit Ti > 0.6 pfu ist allerdings vernachlässigbar klein (Abb. 4.11). Es wären Bestimmungen der Kationfehlstellenkonzentration Al- oder Mg-führender Tmt mit Ti < 0.7 pfu nötig, um klären zu können, ob eventuell eine erhöhte Kationfehlstellenkonzentration die Kationneuverteilung im Tmt während der  $\chi(T)$ -Messungen begünstigt.

Tmt, die sowohl Al und Mg beinhalten, zeigen im Vergleich mit Tmt des Fe-Ti-O Systems keinen eindeutigen Trend in  $\Delta T_{C(c-h)}$ . Die  $\Delta T_{C(c-h)}$ -Werte können im Gegensatz zu den  $\Delta T_{C(c-h)}$ -Werte im Fe-Ti-O System 17 K niedriger und bis zu 20 K

höher sein. Der Grund für diese uneinheitlichen Beobachtungen bei den Al- und Mg-führenden Tmt ist bisher noch nicht bekannt.

#### 4.3.4 $\chi(T)$ -Kurven von Al- und/ oder Mg-führenden Titanomagnetiten mit chemisch inhomogener Elementverteilung

Proben, deren Tmt chemisch inhomogen sind, zeigen in ihrem  $\chi(T)$ -Kurvenverlauf keinen scharfen Abfall bei Temperaturen oberhalb der  $T_C$  (Abb. 4.12). Einmalig gesinterte, einphasige Tmt des Fe-Ti-O Systems besitzen je nach verwendeter Ausgangsmischung chemische Inhomogenitäten (Ti-reiche Probenränder, Kap. 3). Im Fe-Ti±Al±Mg-O System sind chemische Inhomogenitäten der Tmt überwiegend bei den Kristallisationsexperimenten zu beobachten. Im Fe-Ti-O System konnten bei chemisch inhomogenen Tmt einer niedrigen  $T_C$  ein Ti-reicher und einer hohen  $T_C$  ein Fe-reicher Tmt zugeordnet werden. Bei inhomogenen Tmt, die Al- und/ oder Mg-führend sind, kann die niedrigste  $T_C$  nicht zwangsläufig dem Ti-reichsten Tmt zugeordnet werden, da der Einbau von Al und Mg in den Tmt ebenfalls eine erniedrigende Wirkung auf seine  $T_C$  besitzt.

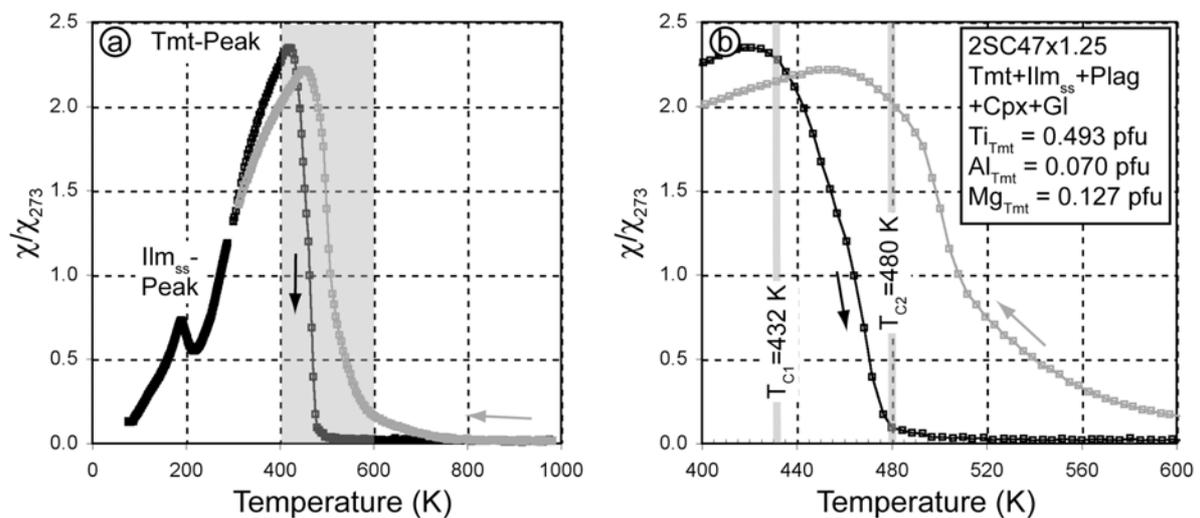


Abbildung 4.12:  $\chi(T)$ -Kurvenverlauf eines chemisch inhomogenen Tmt (Probe 2SC47x1.25),  $\chi(T)$ -Kurven, die während des Aufheizens aufgenommen wurden sind schwarz, während des Abkühlens aufgenommene Kurven sind grau. (a)  $\chi(T)$ -Kurve im Temperaturbereich von 0 bis 1000 K, grauer Temperaturbereich ist in (b) heraus vergrößert. (b)  $\chi(T)$ -Kurve im Temperaturbereich von 400 bis 600 K,  $T_{C1}$  wurde mit der „Peak-Methode“ bestimmt,  $T_{C2}$  ist die Temperatur, ab der alle in der Probe enthaltenen Tmt paramagnetisch sind.

Die Al-Gehalte bzw. Mg-Gehalte der Tmt der Kristallisationsexperimente variieren zwischen 0.070 und 0.142 pfu bzw. 0.105 und 0.225 pfu (Tab. 4.3). Die maximale Standardabweichung der Al-Gehalte bzw. Mg-Gehalte beträgt  $\sigma = 0.003$  bzw.  $\sigma = 0.004$ . Die Standardabweichung der Ti-Gehalt ist deutlich größer. So zeigt der Tmt der Probe 2SC47x1.25 mit einem durchschnittlichen Ti-Gehalt von 0.638 pfu eine Standardabweichung von  $\sigma = 0.013$  pfu. Da der Einbau von  $Ti^{4+}$  in Tmt die  $T_C$  deutlich stärker verringert als der Einbau von  $Al^{3+}$  und/ oder  $Mg^{2+}$  und die Ti-Gehalte der Tmt stärker variieren, ist davon auszugehen, dass der Ti-reichste Tmt einer Probe auch die geringste  $T_C$  aufweist.

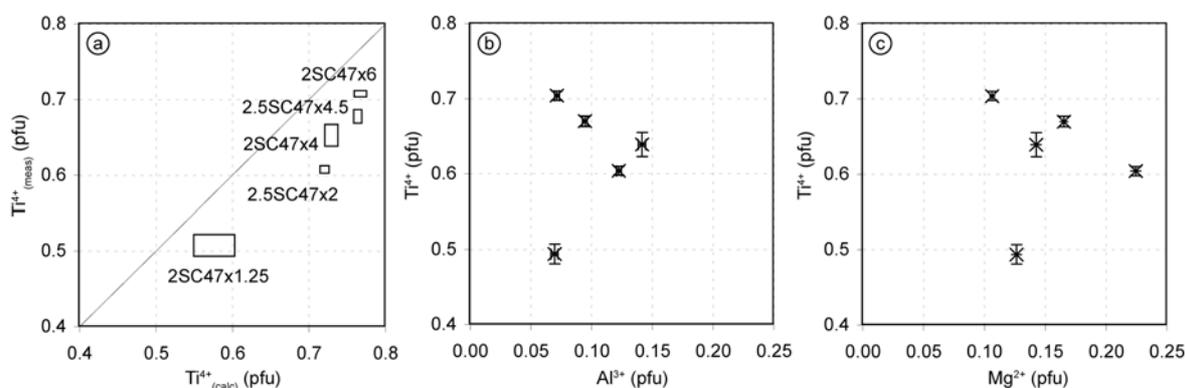


Abbildung 4.13: Chemischer Zusammensetzungsbereich der inhomogenen Tmt der Kristallisationsexperimente. (a) Gegenüberstellung des gemessenen  $Ti^{4+}$ -Gehaltes der Tmt ( $Ti^{4+}_{(meas)}$ ), bestimmt aus Mikrosondendaten und dem kalkulierten  $Ti^{4+}$ -Gehalt ( $Ti^{4+}_{(calc)}$ ), bestimmt aus den  $T_C$ -Werten der Tmt,  $Ti^{4+}_{(calc)}$  wurde mit der Regressionskurve Typ 4 Tabelle 3.4 berechnet. (b) Mittlere  $Al^{3+}$ -Gehalte der Tmt der Kristallisationsexperimente mit  $2\sigma$  der  $Ti^{4+}$ -Gehalte. (c) Mittlere  $Mg^{2+}$ -Gehalte der Tmt der Kristallisationsexperimente mit  $2\sigma$  der  $Ti^{4+}$ -Gehalte.

Abb. 4.13 a zeigt die Gegenüberstellung eines kalkulierten  $Ti^{4+}$ -Gehaltes und eines gemessenen  $Ti^{4+}$ -Gehaltes. Die kalkulierten  $Ti^{4+}$ -Gehalte ( $Ti^{4+}_{(calc)}$ ) wurden mit der Regressionskurve zur Berechnung des  $X_{Usp}$  bzw.  $Ti^{4+}$ -Gehaltes im Fe-Ti-O System für Tmt+Ilm<sub>ss</sub> Paragenesen bei 1100 °C ermittelt (vgl. Kap. 3.3.3). Entsprechend der maximalen bzw. der minimalen  $T_C$  wurden minimale bzw. maximale  $Ti^{4+}$ -Gehalte bestimmt. Als gemessene  $Ti^{4+}$ -Gehalte ( $Ti^{4+}_{(meas)}$ ) dienen die mit der Mikrosonde bestimmten minimalen und maximalen  $Ti^{4+}$ -Gehalte der Tmt in den Proben. Bis auf die Proben 2SC47x4 und 2SC47x1.25 sind nur geringe Streuungen in  $Ti^{4+}_{(calc)}$  als auch in  $Ti^{4+}_{(meas)}$  zu erkennen. Im Rahmen der Fehler bei der Bestimmung der  $T_C$  aus den  $\chi(T)$ -Kurven und des  $Ti^{4+}$ -Gehaltes der Tmt durch die

Mikrosonde kann bei den Kristallisationsexperimenten die mit der „Peak-Methode“ an dem „Hauptpeak“ bestimmte  $T_C$  dem Ti-reichsten Tmt zugeordnet werden, wenn der kleinere breite „Peak“ nicht berücksichtigt wird. Bei den Proben mit großer Streuung in den  $Ti^{4+}_{(meas)}$ -Werten kann auch bei 20 bis 30 Mikrosondenmessungen an unterschiedlichen Tmt der Proben nicht sicher davon ausgegangen werden, dass die Ti-reichsten Tmt der Probe durch die Mikrosondenmessungen erfasst wurden.

In allen Tmt Kristallisationsexperimenten ist  $Ti^{4+}_{(calc)}$  größer als  $Ti^{4+}_{(meas)}$  (Abb. 4.13). Dies ist darin begründet, dass der kalkulierte Ti-Gehalt auf der Grundlage einer Regressionsgleichung berechnet wurde, die im Fe-Ti-O System gilt. Die Tmt der Kristallisationsexperimente sind Al- und/ oder Mg-führend (Abb. 4.13 b und c). Bei der Berechnung des Ti-Gehaltes anhand der bestimmten  $T_C$  werden Al und Mg nicht berücksichtigt, diese Elemente haben aber einen erniedrigenden Einfluss auf die  $T_C$ . Durch die niedrigere  $T_C$  wird der  $Ti^{4+}_{(calc)}$  überschätzt.

In einigen  $\chi(T)$ -Kurven der Kristallisationsexperimente wurden neben dem Hauptpeak des Tmt bei tieferen Temperaturen auch kleinere Peaks erkannt (Abb. 4.14). Diese Peaks weisen entweder auf eine leicht schwächere ferrimagnetische Mineralphase (z.B.  $Ilm_{ss}$ ) oder auf eine ferrimagnetische Mineralphase mit geringerem Mengenanteil in der Probe hin.

Der in der Probe 2.5SC47x4.5 vorhandene  $Ilm_{ss}$  hat einen Ti-Gehalt von 0.93 pfu. Ein  $Ilm_{ss}$  mit diesem Ti-Gehalt sollte eine  $T_C$  von 50 K zeigen (Kap. 5). Der kleine Peak in der  $\chi(T)$ -Kurve weist allerdings eine  $T_C$  von 190 K auf. Somit kann dieser Peak nicht die magnetische Signatur des  $Ilm_{ss}$  sein. Probe 2.5SC47x2 zeigt einen kleineren Peak mit einer  $T_C$  von 210 K. In dieser Probe ist Tmt die einzige ferrimagnetische Mineralphase.

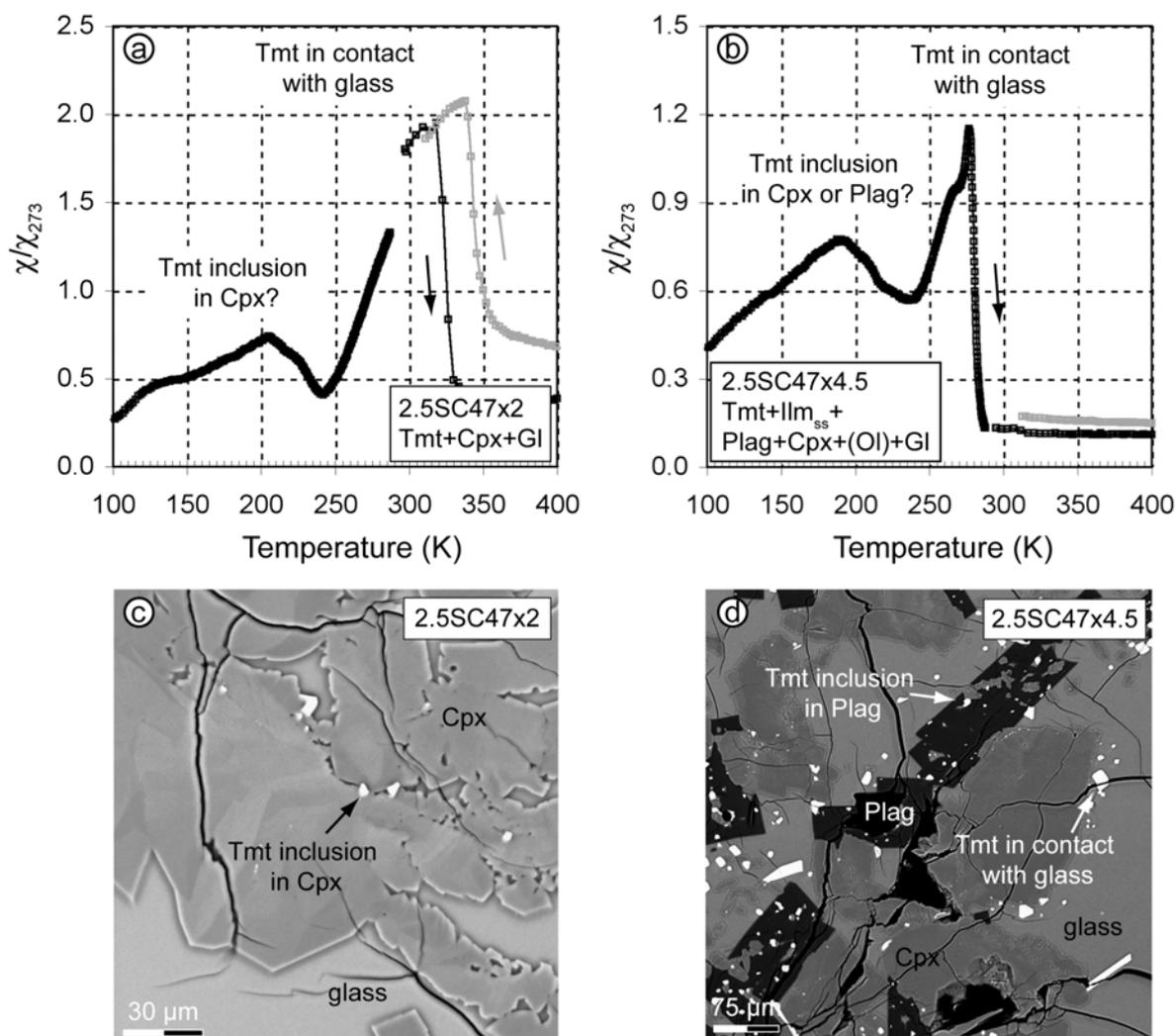


Abbildung 4.14: (a) und (b)  $\chi(T)$ -Kurven von Tmt zweier Proben der Kristallisationsexperimente, Aufheizkurve: schwarz, Abkühlkurve: grau, bei Temperaturen von 190 K und 210 K ist ein kleiner Peak in der  $\chi(T)$ -Kurve zu erkennen, dieser kann in beiden Fällen einem Ti-reicheren Tmt zugeordnet werden. (c) und (d) BSE-Bilder, es sind kleine Tmt-Einschlüsse in Cpx (c) und Plag (d) zu erkennen, die während der Frühphase des Experimentes auskristallisierten.

Aufgrund des allmählichen Abfalls der magnetischen Suszeptibilität nach Erreichen des Maximums der kleinen Peaks kann auch hier von einer Mineralphase mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ausgegangen werden. Bei den Proben der Kristallisationsexperimente, die kleine Peaks in ihren  $\chi(T)$ -Kurven zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass solche Peaks die magnetischen Signale der in Cpx oder Plag eingeschlossenen Tmt sind. Plag und Cpx sind Mineralphasen, die in einer frühen Phase des Experimentes auskristallisieren. Da die eingeschlossenen Tmt vollständig von Plag oder Cpx umschlossen sind, müssen die Tmt ebenfalls in

einer frühen Phase des Experimentes (bei höheren Temperaturen als die Endtemperatur) auskristallisiert sein.

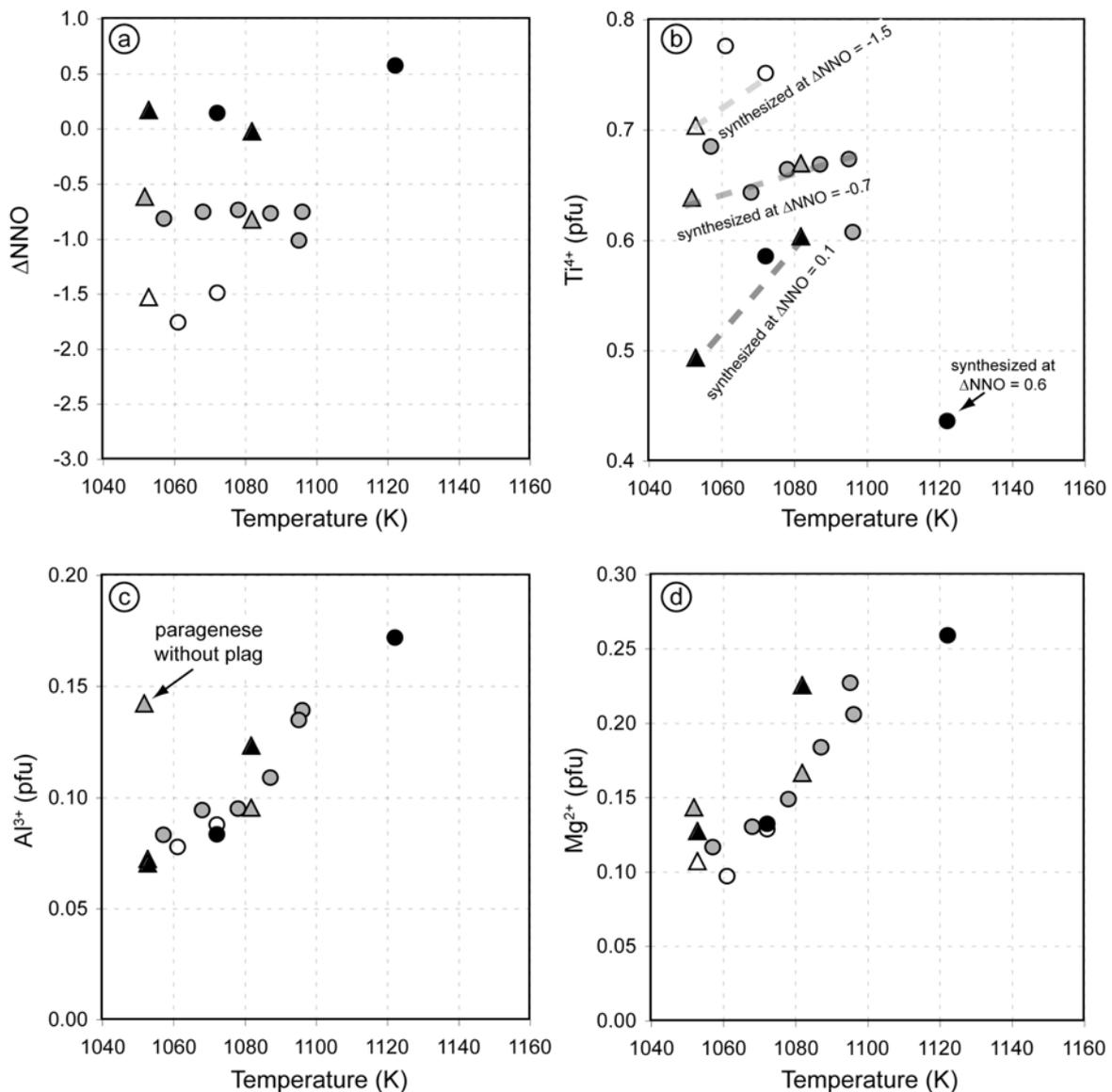


Abbildung 4.15: Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzung der Tmt von Kristallisationsexperimenten, Kreise: Toplis & Carroll (1995); Dreiecke: Daten dieser Arbeit; schwarze Symbole:  $0 < \Delta\text{NNO} < 0.6$ ; graue Symbole:  $-0.6 < \Delta\text{NNO} < -1.0$ ; weiße Symbole:  $-1.5 < \Delta\text{NNO} < -1.7$ .  $\Delta\text{NNO}$  vs. Synthesetemperatur der Tmt (a), Ti-Gehalte der Tmt (b), Al-Gehalte der Tmt (c), Mg-Gehalte der Tmt jeweils gegenüber der Synthesetemperatur.

Die chemische Zusammensetzung der synthetischen Tmt ändert sich während der Kristallisationsexperimente, begründet durch die Differentiation der Schmelze. Bei unveränderten  $\Delta\text{NNO}$ -Werten sind Tmt, die bei hohen Temperaturen bzw. in einer frühen Phase des Experimentes auskristallisieren, Ti-reicher als Tmt, die bei

niedrigen Temperaturen bzw. in einer späten Phase des Experimentes auskristallisieren (Abb. 4.15 b). Der Ti-Gehalt der Tmt kann, je nach dem welche Sauerstoffugazität bei den Experimenten vorlag, um bis zu 0.1 pfu abnehmen. Auch die Al- und Mg-Gehalte der synthetischen Tmt nehmen mit sinkender Synthesetemperatur ab (Toplis & Carroll, 1995). Der Al-Gehalt der Tmt fällt von 0.17 auf 0.06 pfu, der Mg-Gehalt von 0.26 auf 0.10 pfu.

In Folge der vollständigen Umschließung durch andere Mineralphasen stehen die Tmt nicht mehr in Kontakt mit der Schmelze. Sie können mit der differenzierten Schmelze bei niedrigeren Temperaturen (z.B. Endtemperatur) nicht reequilibrieren, d.h. die in Plag oder Cpx eingeschlossenen Tmt besitzen eine Ti-, Al- und Mg-reichere Zusammensetzung als die Tmt, die bei der Endtemperatur noch in Kontakt mit der Schmelze stehen. Da der Einbau von Al, Mg und Ti in den Tmt eine erniedrigende Wirkung auf die  $T_C$  besitzt, müssen die in Plag und Cpx eingeschlossenen Tmt geringere  $T_C$  aufweisen als die Tmt in Kontakt mit der Schmelze. In den  $\chi(T)$ -Kurven ist dies eindeutig zu sehen (Abb. 4.14). Die  $T_C$  der Tmt (kleine „Peaks“) liegt zwischen 190 K und 210 K. Tmt im Fe-Ti-O System müssten mit dieser  $T_C$  einen  $Ti^{4+}_{(calc)}$ -Gehalt von 0.83 bis 0.85 pfu aufweisen. Da der Al- und Mg-Gehalt der Tmt bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt wurde, ist der angegebene  $Ti^{4+}_{(calc)}$ -Gehalt eine Abschätzung des maximalen Ti-Gehaltes der Tmt. Aufgrund der geringen Korngröße der eingeschlossenen Tmt ( $< 4 \mu m$ ) konnten keine Mineralanalysen mit der Mikrosonde durchgeführt werden.

#### **4.4 Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von synthetischen Titanomagnetiten**

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die  $T_C$ , die aus den Aufheizpfaden der  $\chi(T)$ -Kurven von synthetischen Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt bestimmt wurden. Zur Bestimmung der  $T_C$  aus den  $\chi(T)$ -Kurven wurde die „Peak-Methode“ genutzt (näher beschrieben in Kapitel 3.3.2).

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die  $T_C$  der Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt im Vergleich zu den Tmt im Fe-Ti-O System bei gleichem Ti-Gehalt geringer sind

(Abb. 4.16 a). Die  $T_C$  der Al-haltigen Tmt (Al-Gehalt: 0.121 bis 0.278 pfu) von Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen sind deutlich niedriger als die  $T_C$  der Mg-haltigen Tmt (Mg-Gehalt: 0.108 bis 0.170 pfu) von Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen (Abb. 4.16). Tmt, die Al und Mg-haltig sind (Al-Gehalt: 0.050 bis 0.070 pfu; Mg-Gehalt: 0.048 bis 0.060 pfu), besitzen  $T_C$ , die geringer sind als die  $T_C$  der Mg-haltigen Tmt.

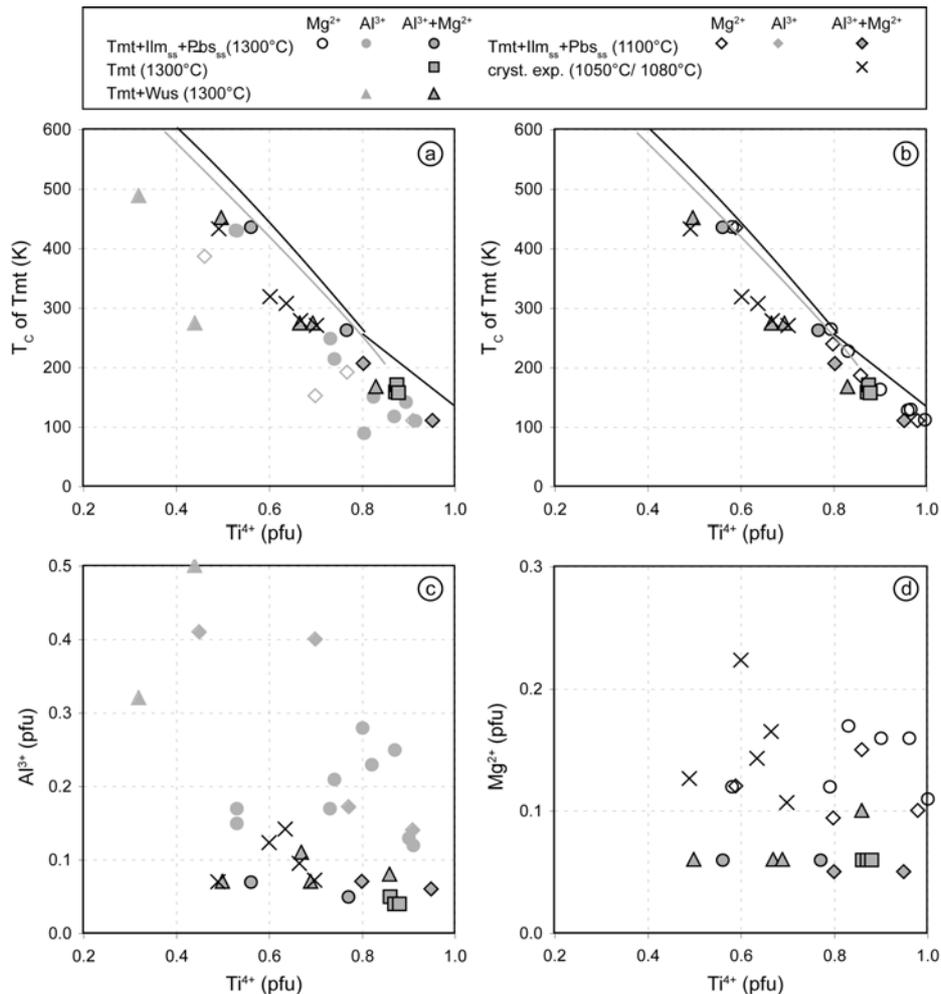


Abbildung 4.16: Al- und/ oder Mg-Einfluss auf die  $T_C$  von Tmt im Fe-Ti-Al-O und Fe-Ti-Al-Mg-O System (a) und Fe-Ti-Mg-O und Fe-Ti-Al-Mg-O System (b), Tmt wurden in dieser Arbeit synthetisiert. Linien sind Regressionskurven des Fe-Ti-O Systems von Tmt, die bei 1300 °C synthetisiert wurden und mit Ilm<sub>ss</sub> (schwarz) oder Wus (grau) in Paragenese stehen (Tab. 3.4), cryst. exp. = Kristallisationsexperimente. (c) Al-Gehalte der synthetischen Tmt dieser Arbeit. (d) Mg-Gehalte der synthetischen Tmt dieser Arbeit.

Sobald die Proben bei 1100 °C oder bei 1300 °C synthetisiert wurden, war im Fe-Ti-O System ein Unterschied in den  $T_C$  der Tmt von Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen festzustellen. Diese Differenz konnte auf eine unterschiedliche

Kationfehlstellenkonzentration zurückgeführt werden. Bei den Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt ist ein solcher Unterschied bei Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen nicht eindeutig zu erkennen.

Bei Al- und Mg-haltigen Proben sind Paragenesen von Tmt+Ilm<sub>ss</sub>, Tmt+Wus sowie einphasige Tmt vorhanden. Die Al- und Mg-Gehalte der Tmt dieser Proben sind nahezu identisch (Abb. 4.16, Tab. 4.5). Ein Vergleich der  $T_C$  der Tmt dieser Proben ergibt, dass die Tmt, die mit Ilm<sub>ss</sub> koexistieren, ebenso wie im Fe-Ti-O System, die größten  $T_C$  aufweisen. Tmt in Paragenese mit Wus zeigen dagegen die niedrigsten  $T_C$  (Abb. 4.16).

Eine Sonderstellung nehmen vier Proben ein, in denen der Tmt besonders hohe Al-Gehalte aufweist (zwischen 0.4 und 0.5 pfu). Dabei handelt es sich um zwei Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen (1100 °C Synthesen) und zwei Tmt+Wus-Paragenesen (1300 °C Synthesen). In Abb. 4.16 zeichnen sich die Tmt durch deutlich niedrigere  $T_C$  im Vergleich zu den restlichen Tmt aus. Mit steigendem Al-Gehalt der Tmt sinkt deren  $T_C$ , dies konnten Richards et al. (1973) und O'Donovan & O'Reilly (1977) für Tmt mit Ti-Gehalten von 0.6 pfu nachweisen. Mit den oben beschriebenen vier Proben kann gezeigt werden, dass die  $T_C$  von Tmt mit steigendem Al-Gehalt nicht nur bei einem Ti-Gehalt von 0.6 pfu abnimmt, sondern diese Abnahme unabhängig vom Ti-Gehalt für alle Tmt gilt.

#### 4.5 Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten

Im Gegensatz zu den Arbeiten in der Literatur, bei denen Al- und Mg-haltige Tmt mit Ti-Gehalten von 0.0, 0.4 und 0.6 pfu untersucht wurden (Fröhlich et al., 1965; Richards et al., 1973; O'Donovan & O'Reilly, 1977; Özdemir & O'Reilly, 1978), weisen die untersuchten Tmt dieser Arbeit ein Intervall im Ti-Gehalt von 0.3 bis 1.0 pfu auf.

In Abbildung 4.17 ist der Einfluss von Al und Mg auf die  $T_C$  von synthetischen Al- oder Mg-haltigen Tmt dargestellt. Es wurde ein  $\Delta T_C$  definiert.  $\Delta T_C$  ergibt sich aus der Differenz der  $T_C$  eines Tmt im Fe-Ti±Al±Mg-O System und der  $T_C$  eines Tmt im

Fe-Ti-O System bei jeweils gleichen Ti-Gehalten der Tmt ( $\Delta T_C = T_{C, \text{„Fe-Ti}\pm\text{Al}\pm\text{Mg-O System“}} - T_{C, \text{„Fe-Ti-O System“}}$ ). Abbildung 4.17 a lässt erkennen, dass die Al-haltigen Tmt von Richards et al. (1973) und O'Donovan & O'Reilly (1977) eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen den Al-Gehalten und  $\Delta T_C$  aufweisen. Geringfügige Abweichungen von dieser Geraden zeigen die Datensätze von Özdemir & O'Reilly (1978) und Appel & Soffel (1985). Richards et al. (1973) bestimmte aus seinen Daten der Al-führenden Tmt eine Regressiongerade für die Abhängigkeit von  $\Delta T_C$  vom Al-Gehalt der Tmt. Dabei wurde der Datenpunkt bei Al = 0.05 pfu nicht bei der Berechnung der Regressionsgeraden berücksichtigt, da diese Tmt ungewöhnlich hohe  $T_C$ -Werte aufwiesen. Fröhlich et al. (1965) bestimmten den Einfluss von Al auf die  $T_C$  von Magnetit. Ihre Daten zeigen gegenüber den anderen Literaturdaten eine deutlich geringere Abhängigkeit der  $\Delta T_C$  vom Al-Gehalt. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass der reduzierende Einfluss von Al auf die  $T_C$  von Tmt je nach Ti-Gehalt der Tmt unterschiedlich ist.

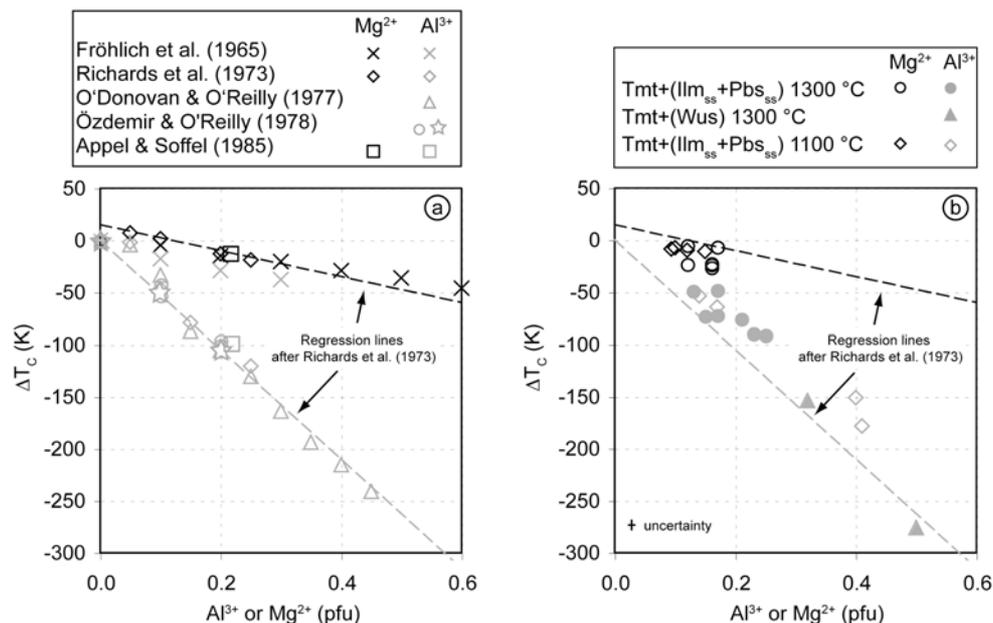


Abbildung 4.17: Variation von  $\Delta T_C$  gegenüber dem Al- und Mg-Gehalt von Tmt, ( $\Delta T_C = T_{C, \text{„Fe-Ti}\pm\text{Al}\pm\text{Mg-O System“}} - T_{C, \text{„Fe-Ti-O System“}}$ ) für Tmt mit dem gleichen Ti-Gehalt. Gestrichelte Linien sind die von Richards et al. (1973) bestimmten Regressionslinien für  $\Delta T_C$  in Abhängigkeit vom Al-Gehalt (grau) und Mg-Gehalt (schwarz). (a) Literaturdaten, (b) Daten aus dieser Arbeit.

Die in dieser Arbeit bestimmten  $\Delta T_C$ -Werte von Al-haltigen Tmt sind kleiner als die von Richards et al. (1973) und O'Donovan & O'Reilly (1977) bestimmten Werte

(Abb. 4.17 b). Die Streuung der Daten ist deutlich größer als die Streuung der Daten aus der Literatur. Dies kann dadurch bedingt sein, dass der Chemismus der Tmt ein größeres Ti-Intervall umfasst.

Die Mg-haltigen Tmt von Fröhlich et al. (1965) und Richards et al. (1973) weisen ein und denselben  $\Delta T_C$  vs. Mg (pfu) Trend auf. Bei der Bestimmung der Regressionsgeraden für die Abhängigkeit von  $\Delta T_C$  vom Mg-Gehalt wurde von Richards et al. (1973) der Datenpunkt des Tmt mit Mg = 0.0 pfu nicht berücksichtigt (Abb. 4.17 a). Die Daten der Mg-haltigen Tmt dieser Arbeit bilden eine Punktwolke im Bereich 0.1 bis 0.2 Mg pfu und 0 bis 50 K in  $\Delta T_C$ . Der Grund für die starke Streuung ist, wie bei den Al-haltigen Tmt, vermutlich im variablen Ti-Gehalt der Tmt zu suchen.

#### **4.6 Modell zur Berechnung der Curie-Temperatur von Titanomagnetiten in Abhängigkeit vom Al- und Mg-Gehalt**

Richards et al. (1973) bestimmten eine Gleichung, mit der die Erniedrigung der  $T_C$  der Tmt in Abhängigkeit des Al- und/ oder Mg-Gehaltes im Vergleich zu einem Tmt im Fe-Ti-O System mit gleichem Ti-Gehalt berechnet werden kann. Die Gleichung besitzt Gültigkeit für Tmt mit einem Ti-Gehalt von  $0.4 < Ti < 0.9$  pfu und setzt die Annahme voraus, dass Al und Mg einen additiven Effekt auf die  $T_C$  von Tmt besitzen (Richards et al., 1973). Mit dieser Gleichung berechneten sie eine kalkulierte  $T_C$  von natürlichen Tmt und stellten diese der gemessenen  $T_C$  gegenüber (Abb. 4.2). Die kalkulierte  $T_C$  wurde gegenüber der gemessenen  $T_C$  immer unterschätzt.

Der Ansatz des additiven Effekts von Al und Mg auf  $\Delta T_C$  wurde auch in dieser Arbeit angewendet. Die Ti-reicheren Al-haltigen Tmt dieser Arbeit besitzen geringere  $\Delta T_C$ -Werte als die Al-haltigen Tmt mit intermediären Ti-Gehalten (Abb. 4.18). Ti-reiche Al-führende Tmt weisen gegenüber Al-führenden Tmt mit geringeren Ti-Gehalten eine höhere Kationfehlstellenkonzentration auf (Sauerzapf, 2006). Dies könnte direkte Auswirkungen auf die  $\Delta T_C$ -Werte der Al-führenden Tmt besitzen. Aus diesem Grund wurden im Gegensatz zu Richards et al. (1973) zwei Regressionsgeraden für Al-haltige Tmt, mit  $Ti < 0.7$  pfu und  $0.7 \text{ pfu} < Ti$ , bestimmt

(Abb. 4.18). Aufgrund der Unterteilung der Al-führenden Tmt in diese zwei Gruppen wurde das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden deutlich verbessert. Bei den Al-haltigen Tmt mit  $0.7 \text{ pfu} < \text{Ti}$  wurden die Datensätze von Richards et al. (1973), O'Donovan & O'Reilly (1978) und Özdemir & O'Reilly (1978) bei der Berechnung der Regressionsgeraden mit berücksichtigt. Für die Mg-haltigen Tmt dieser Arbeit wurde ebenfalls eine Regressionsgerade bestimmt, bei der die Datensätze von Fröhlich et al. (1965) und Richards et al. (1973) Berücksichtigung fanden. Die Berechnung der Regressionen unter Annahme des additiven Effekts von Al und Mg auf  $\Delta T_C$  ergab folgende Gleichungen:

$$\Delta T_{C(\text{calc})} = T_{C(\text{calc})} - T_{C \text{ „Fe-Ti-O System“}} - 539[\text{Al}] - 82[\text{Mg}] \text{ für } 0.3 \text{ pfu} < \text{Ti} < 0.7 \text{ pfu}$$

$$\Delta T_{C(\text{calc})} = T_{C(\text{calc})} - T_{C \text{ „Fe-Ti-O System“}} - 371[\text{Al}] - 82[\text{Mg}] \text{ für } 0.7 \text{ pfu} < \text{Ti} < 1.0 \text{ pfu.}$$

Für Al und Mg-haltige Tmt mit geringen Mg-Gehalten sind die  $\Delta T_{C(\text{calc})}$ -Werte nahezu identisch mit den gemessenen  $\Delta T_C$ -Werten (Abb. 4.18 b). Für zwei Gruppen von Al- und Mg-führenden Tmt mit  $\text{Ti} < 0.7 \text{ pfu}$  wird  $T_{C \text{ calc}}$  überschätzt, bei Mg-reichen Tmt und bei Tmt in Paragenese mit Wus. Mit dem in dieser Arbeit gewählten additiven Ansatz können keine exakten  $\Delta T_C$ -Werte bestimmt werden, immerhin können aber die Werte auf ein Intervall von  $\pm 30 \text{ K}$  eingeschränkt werden.

#### 4. Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Titanomagnetiten

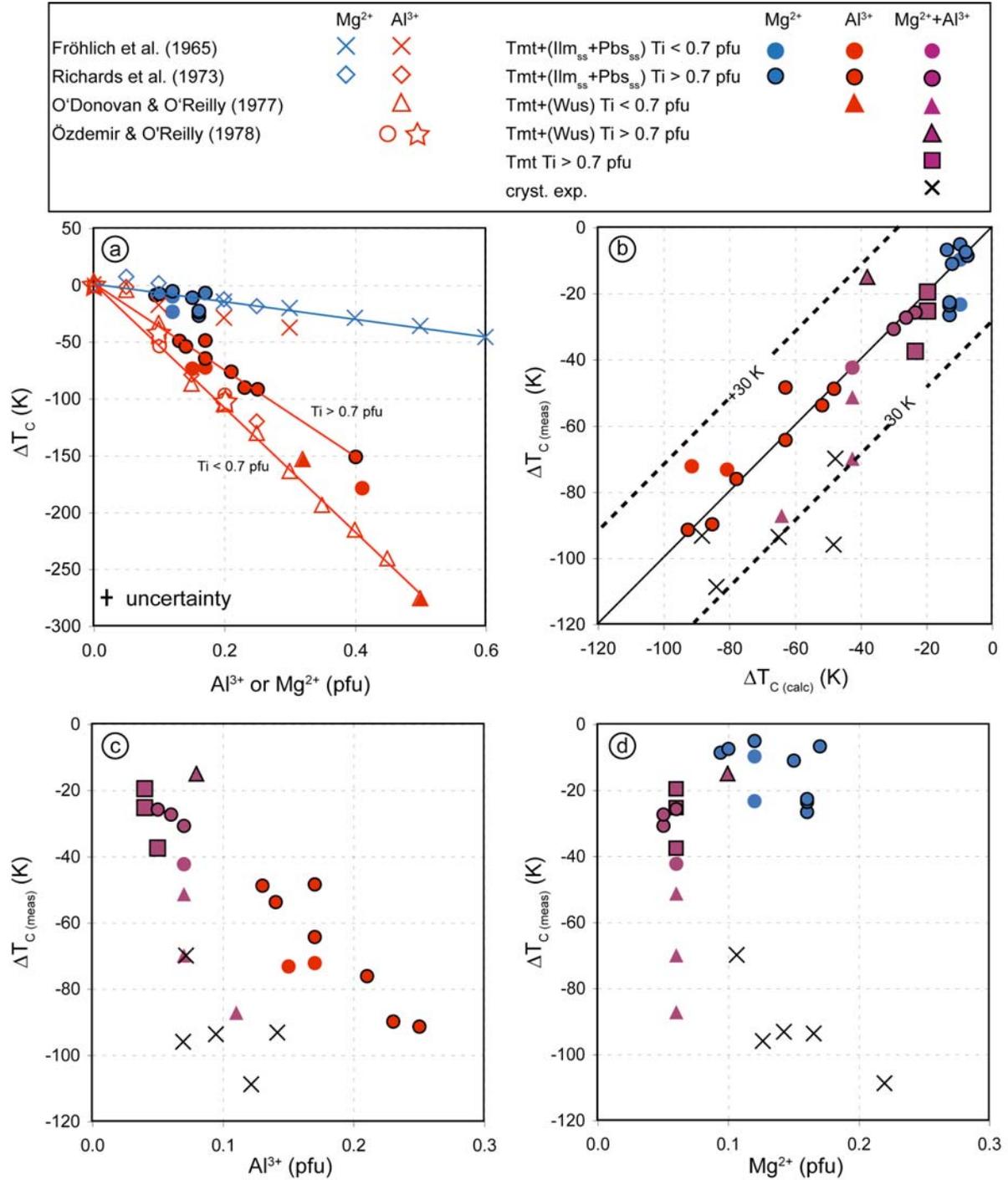


Abbildung 4.18: (a) Datensätze zur Berechnung der Regressionsgeraden dieser Arbeit (durchgezogene Linie), (b) Gegenüberstellung der gemessenen vs. kalkulierten  $\Delta T_C$  von Daten aus dieser Arbeit. Der Einfluss von Al und Mg auf  $\Delta T_{C(\text{calc})}$  wurde als additiv angenommen, gestrichelte Linie gibt ein Intervall von  $\pm 30$  K an. Al-Gehalt (c) und Mg-Gehalt der synthetischen Al- und/ oder Mg-führenden Tmt gegenüber dem  $\Delta T_{C(\text{meas})}$ .

#### 4.7 Test des Modells an natürlichen Proben von Hawaii

Für einen Test des additiven Modells wurde auf Proben aus basaltischen Pillow-Laven, genommen innerhalb des Hawaiian Scientific Drilling Project (HSDP-2), zurückgegriffen, die im Rahmen der Dissertation von Vahle (2005) bereits chemisch und magnetisch untersucht wurden.

Die Pillowlaven zeigen ein vitrophyrisches bis mikrokristallin-intersertales Gefüge. Die Matrix wird durch feinkörnige Klinopyroxene, Plagioklase und Glas gebildet. In den Proben sind große idiomorphe bis hypidiomorphe Olivinkristalle (Korngröße 250 bis 2800  $\mu\text{m}$ ), leistenförmige Plagioklase (60 bis 400  $\mu\text{m}$  in der Länge), vereinzelt idio- bis hypidiomorphe Orthopyroxene (Korngröße 300 bis 2000  $\mu\text{m}$ ),  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  und Tmt enthalten. Der Anteil der Fe-Ti Oxide beträgt 5 bis 10 Vol%. Die Korngröße der Tmt liegt bei 5 bis 15  $\mu\text{m}$ . Es sind überwiegend skelettartige Tmt-Kristalle in den Proben enthalten.

Es wurden 4 bis 22 Mineralanalysen pro Tmt mit einer EMS durchgeführt. Messungen, bei denen die Tmt einen erhöhten Anteil an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  aufwiesen, wurden als Mischanalysen behandelt und aussortiert. Des weiteren wurden nur die chemischen Analysen verwendet, deren Oxidsummen nach der Berechnung von  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ , basierend auf der idealen Stöchiometrie des Tmt, nicht weniger als 97 Gew% betragen. Die mittleren Ti-Gehalte der Tmt liegen zwischen 0.52 und 0.68 pfu (Abb. 4.19), die maximale Standardabweichung von  $\sigma$  beträgt 0.05 pfu. Die Al-Gehalte der Tmt variieren zwischen 0.07 und 0.14 pfu bei einer maximalen Standardabweichung von  $\sigma = 0.02$  pfu, die Mg-Gehalte zwischen 0.03 und 0.17 pfu bei einer maximalen Standardabweichung von  $\sigma = 0.03$  pfu.

Ein weiteres Ausschlusskriterium war die Form der  $\chi(T)$ -Kurve. Es wurden nur solche Proben ausgewählt, bei deren  $\chi(T)$ -Kurve die  $T_C$  der Titanomagnetite eindeutig bestimmt werden konnte. Bei  $\chi(T)$ -Kurven mit „runden“ Peaks wurde der erste starke Abfall der  $\chi$ -Werte als  $T_C$  des in der Probe enthaltenen Tmt angenommen und diese  $T_C$  dem bei den EMS-Analysen bestimmten Ti-reichsten Tmt

der Probe zugeordnet.

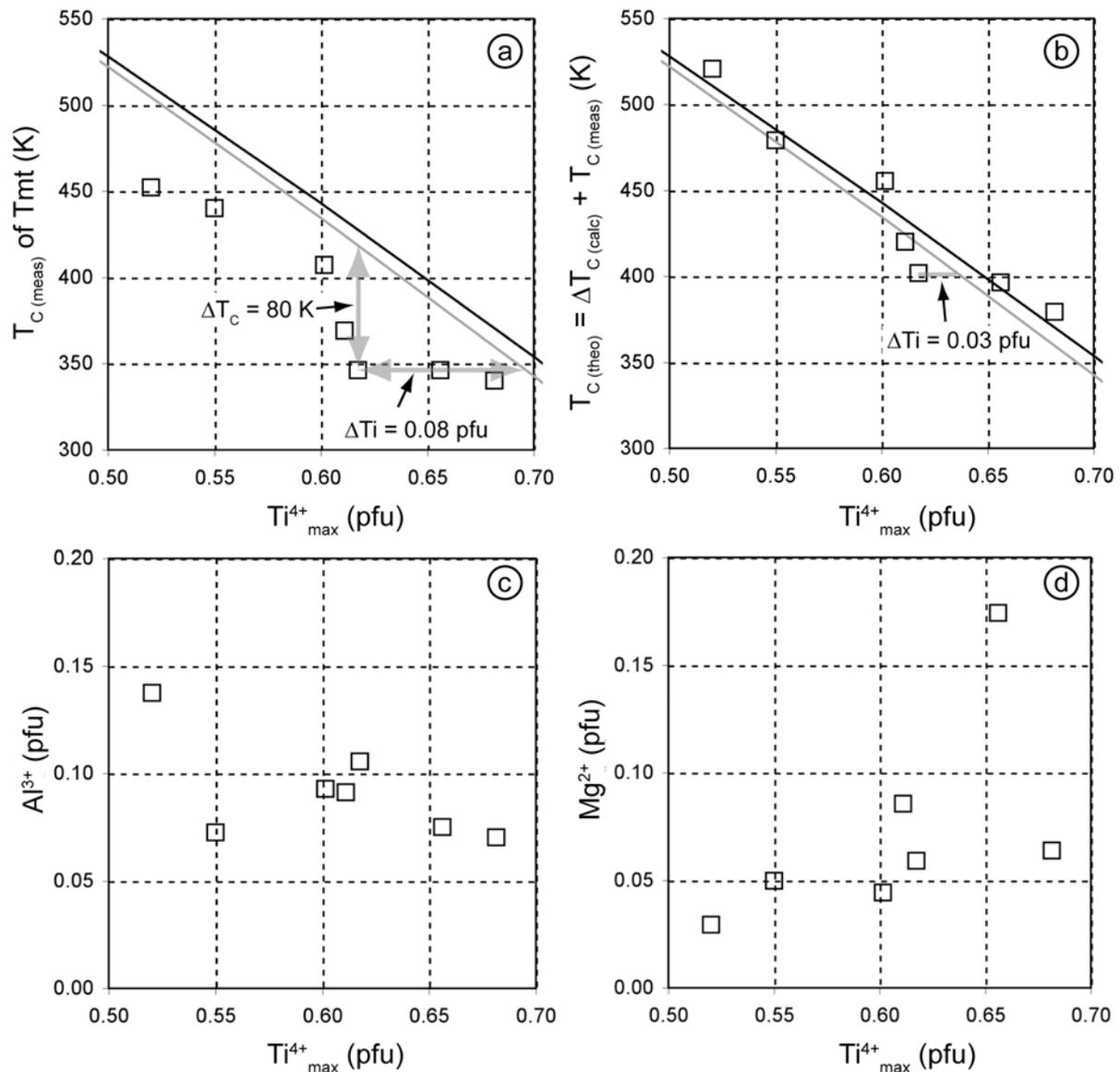


Abbildung 4.19: Gemessene (a) und kalkulierte (b)  $T_C$  von natürlichen Tmt aus basaltischen Pillowlaven von Hawaii (Vahle, 2005). Es wurde der Ti-Gehalt der in der Probe enthaltenen Ti-reichsten Tmt abgetragen. Linien: Regressionskurven von Tmt+Ilm<sub>ss</sub>, synthetisiert im Fe-Ti-O System bei 1300 °C - schwarz und 1100 °C - grau. Al-Gehalte (c) und Mg-Gehalte (d) der natürlichen Tmt.

Die natürlichen Tmt zeigen um bis zu 80 K niedrigere  $T_C$  als die Tmt im Fe-Ti-O System bei gleichem Ti-Gehalt (Abb. 3.19 a). Die Erniedrigung der  $T_C$  ist durch den Einbau von Al und Mg in den natürlichen Tmt hervorgerufen. Es ist daher nicht zulässig, den Ti-Gehalt von natürlichen Tmt anhand der Abhängigkeit zwischen  $T_C$  und  $X_{Usp}$  bzw. Ti-Gehalt, die im Fe-Ti-O System bestimmt wurde, abzuschätzen. Diese Abschätzungen ergeben einen um bis zu 0.08 pfu überschätzten Ti-Gehalt.

Unter Berücksichtigung der Al- und Mg-Gehalte der natürlichen Tmt wurde ein  $\Delta T_C$  (calc)-Werte berechnet (vgl. Kap. 4.6). Dieser Wert wurde zu der aus den magnetischen Messungen bestimmten  $T_C$  der natürlichen Tmt addiert. Das Ergebnis ist eine theoretische  $T_C$  der natürlichen Tmt ohne den Einfluss von Al und Mg (Abb. 4.19 b). Die theoretische  $T_C$  der natürlichen Tmt der Pillowlaven sollte auf bzw. in der Nähe der Regressionskurve der Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenese (1100 °C Synthesen) liegen. Die Datenpunkte streuen um  $\pm 20$  K um diese Regressionsgerade. Der Ti-Gehalt der Tmt kann durch das additive Modell auf  $\pm 0.03$  pfu eingeschränkt werden (Abb. 4.19 b).

### 4.8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einbau von Al oder Mg reduziert die  $T_C$  von Tmt. Dies konnte bereits von Fröhlich et al. (1965), Richards et al. (1973), O'Donovan & O'Reilly (1977) und Özdemir & O'Reilly (1978) für synthetische mit Al- oder Mg-dotierte Tmt mit Ti-Gehalten von 0, 0.4 und 0.6 pfu nachgewiesen werden.

Der in der Literatur vorhandene Datensatz konnte mit den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen entscheidend erweitert werden. Unter Berücksichtigung von Literaturdaten synthetischer Tmt und den eigenen Daten synthetischer Tmt wurde eine Gleichung vorgestellt, mit der die Erniedrigung der  $T_C$  ( $\Delta T_C$ ) von Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt in Abhängigkeit ihres Al- und/ oder Mg-Gehaltes kalkuliert werden kann. Tests mit diesem Modell zeigen, dass die kalkulierte  $T_C$  von synthetischen Al und Mg-haltigen Tmt um maximal 30 K unterschätzt wird. Bei der Anwendung des Modells an natürlichen Tmt von hawaiianischen Proben werden die  $T_C$  um 20 K unter- bzw. überschätzt. Eine Abschätzung des Ti-Gehaltes der natürlichen Tmt anhand der Abhängigkeit von  $T_C$  gegenüber des  $X_{Usp}$  bzw. Ti-Gehaltes der Tmt ergibt ohne die Anwendung des Modells eine Überschätzung um bis zu 0.08 pfu. Mit dem Modell kann der Ti-Gehalt auf  $\pm 0.03$  pfu genau abgeschätzt werden. Es ist allerdings darauf zu achten, dass die zu untersuchenden Tmt nicht durch Niedrigtemperaturoxidationen (Maghemitisierung) überprägt werden. Die Kationfehlstellenkonzentration steigt bei den Tmt, die bei niedrigen Temperaturen oxidiert wurden. Dieser Anstieg hat eine direkte Auswirkung auf die  $T_C$  der Tmt (vgl.

Kap. 3.3.3; z.B. Ozima & Sakamoto, 1971; Readman & O'Reilly, 1972; Moskowitz, 1980; Nishitani & Kono, 1983). Der Einfluss der Maghemitisierung auf die  $T_C$  von Tmt wurde in dem hier vorgestellten Modell nicht berücksichtigt. Die besten Ergebnisse sind bei Tmt in abgeschreckten Laven (z.B. Pillowlaven) zu erhalten (Abb. 4.19 b).

Weiterführende Untersuchungen an Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt mit naturrelevanter chemischer Zusammensetzung (z.B. Ti-Gehalt: 0.4 bis 0.8 pfu, Al- bzw. Mg-Gehalt: 0 bis 0.3 pfu) könnten klären, ob und wie sich der Einfluss von Al- und/ oder Mg auf  $\Delta T_C$  bei unterschiedlichen Ti-Gehalten ändert. Eine weitere Fragestellung wäre die Untersuchung der Kationfehlstellenkonzentration in Al- und/ oder Mg-haltigen Tmt und deren Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften der Tmt.

## 5. Magnetische Untersuchungen an Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti±Al±Mg-O System

### 5.1 Stand der Forschung

Die Ilmenohämatite bzw. Hemoilmenite (im Folgenden:  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , Mischkristallreihe mit den Endgliedern Hämatit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , und Ilmenit,  $\text{FeTiO}_3$ ) sind oft akzessorische Bestandteile von magmatischen und metamorphen Gesteinen und neben der Mischkristallreihe der Titanomagnetite die Hauptträger des Gesteinsmagnetismus. Sie sind deshalb für das Verständnis der natürlichen remanenten Magnetisierung von Gesteinen von großem Interesse. Die thermodynamischen und magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  sind durch einen Phasenübergang 2. Ordnung bei hohen Temperaturen ( $T > 1000 \text{ K}$ ) und einer Mischungslücke bei niedrigen Temperaturen ( $T < 1000 \text{ K}$ ) geprägt (Burton & Davidson, 1988; Ghiorso, 1997; Harrison et al., 2000) (Abb. 5.1a).

Diagnostische Merkmale von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  sind ihre magnetischen Übergangstemperaturen (z.B. Curie-Temperatur -  $T_{\text{C}}$ , Néel-Temperatur -  $T_{\text{N}}$ , Spinglas-Temperatur -  $T_{\text{G}}$ , Blockungs-Temperatur -  $T_{\text{B}}$ ; Abb. 5.1 b und c). Die Temperatur, bei der ein antiferromagnetisches oder gekantet antiferromagnetisches Material seine magnetische Ordnung verliert und paramagnetisches Verhalten zeigt, wird als Néel-Temperatur ( $T_{\text{N}}$ ) bezeichnet. Verliert ein ferro-, ferrimagnetisches oder superparamagnetisches Material seine magnetische Ordnung und wird paramagnetische, wird die Temperatur, bei der dieser Übergang auftritt, als Curie-Temperatur ( $T_{\text{C}}$ ) bezeichnet. Die Spinglas-Temperatur ( $T_{\text{G}}$ ) ist diejenige Temperatur, bei der ein magnetischer Übergang von Spinglas-Verhalten zu ferrimagnetischem, antiferromagnetischem oder superparamagnetischem Verhalten auftritt. Die Blockungs-Temperatur ( $T_{\text{B}}$ ) ist die Temperatur, oberhalb der ein magnetisches Material superparamagnetisches Verhalten zeigt.

Die Mischkristallreihe der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist durch die Substitution  $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  gekennzeichnet. Alle  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  gehören dem trigonalen Kristallsystem an. Zwischen zwei hexagonal dicht gepackten Sauerstoff-Lagen sind die Kationen oktaedrisch

koordiniert und bilden senkrecht zur c-Achse Schichten. Dabei besetzen die Kationen nur 2/3 der zur Verfügung stehenden Oktaederplätze. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur können  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  zwei Strukturtypen aufweisen (Abb. 5.1 a): (1) In der „Hämatit-Struktur“ (Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ) sind die Kationen  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  zufällig auf den Kationplätzen verteilt. Die  $R\bar{3}c$ -Struktur wird als ungeordnete Struktur des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  bezeichnet. (2) In der „Ilmenit-Struktur“ (Raumgruppe  $R\bar{3}$ ) sind die  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen in alternierenden Lagen angeordnet, die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind zufällig in der Struktur verteilt. Die  $R\bar{3}$ -Struktur wird als geordnete  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Struktur bezeichnet.

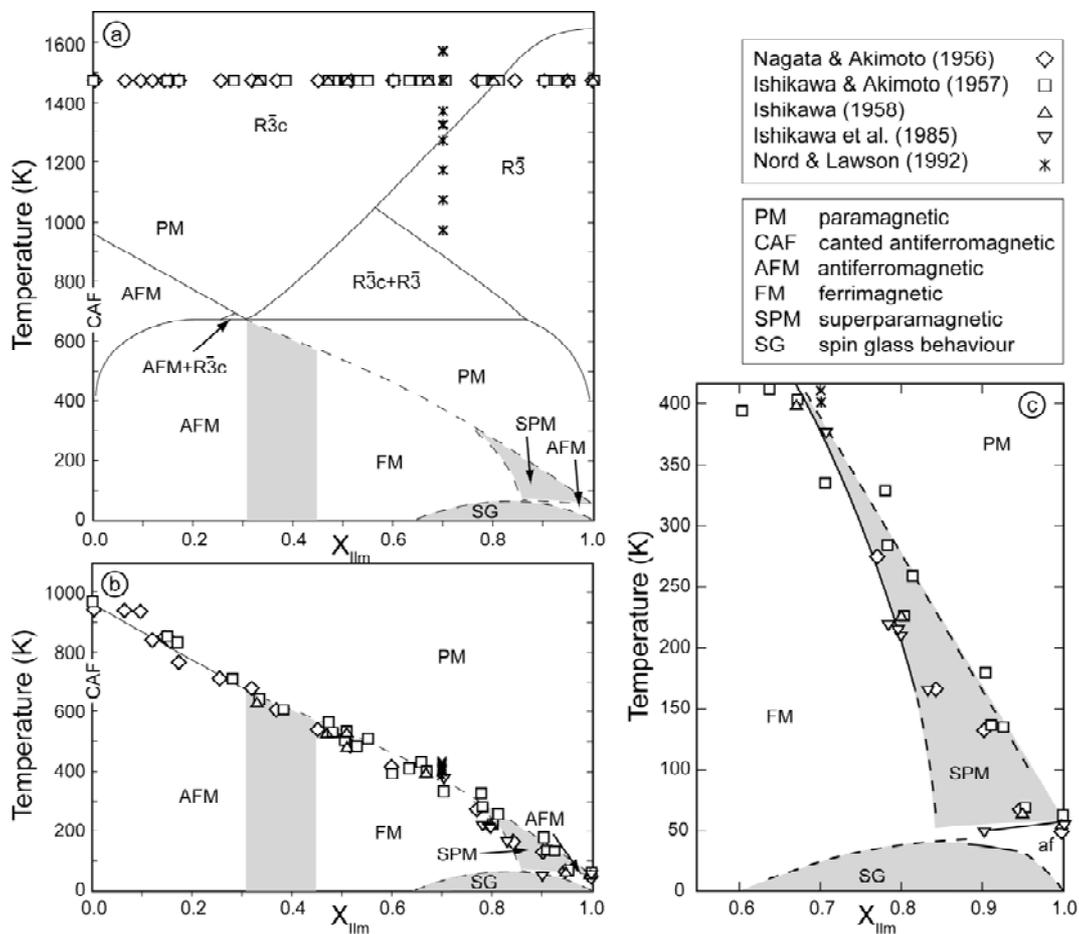


Abbildung 5.1: (a) Phasendiagramm der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , verändert nach Harrison (2000), mit strukturellen Übergängen ( $R\bar{3}c$ -Hämatit Struktur (ungeordnet),  $R\bar{3}$ -Ilmenit Struktur (geordnet)). Die Symbole stellen die Synthesetemperatur und die Pauschalchemismen von in der Literatur beschriebenen Syntheseprodukten dar (Tab. 5.1). (b) Diagramm der magnetischen Ordnungs-Unordnungsübergänge (Curie-Temperatur und Néel-Temperatur) der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  von Literaturdaten. (c) Diagramm der magnetischen Ordnungs-Unordnungsübergänge für Ti-reiche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , verändert nach Ishikawa et al. (1985).

Tabelle 5.1: Synthesetemperatur, Abschreckmethode und chemische Charakterisierung von synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  beschrieben in verschiedenen Literaturarbeiten. Die Synthesetemperaturen sind ebenfalls in Abb. 5.1 a eingetragen.

Autor	synth. T (K)	$X_{\text{Ilm}}$ -range	characterization method	quench method
Nagata & Akimoto (1956)	1473	0.0-1.0	X-ray, wet chem. analysis	quenched
Ishikawa & Akimoto (1957)	1473	0.0-1.0	X-ray	quenched
Ishikawa (1958)	1473	0.3-0.9	X-ray, wet chem. analysis	quenched
Ishikawa et al. (1985)	?	0.79/ 0.9	X-ray	?
Nord & Lawson (1992)	973-1573	0.7	EMP, X-ray, TEM	quenched in Hg or liquid $\text{N}_2$

Ob die  $R\bar{3}$ -Struktur und die  $R\bar{3}c$ -Struktur, die bei den Synthesetemperaturen ( $T > 1373$  K) stabil sind, während und nach dem Abschrecken von hohen Temperaturen auch metastabil bei Raumtemperatur erhalten bleiben, ist bisher noch nicht vollständig geklärt. Ishikawa & Akimoto (1957) stellten bei magnetischen Untersuchungen an synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  des Zusammensetzungsbereiches  $0.5 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  ( $X_{\text{Ilm}}$  = Molenbruch des Ilmenitendglieders) fest, dass  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , mit unterschiedlicher thermischer Vorgeschichte, verschiedene magnetische Eigenschaften zeigen.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die bei hohen Temperaturen ( $T \geq 1473$  K) synthetisiert wurden ( $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $R\bar{3}c$ -Struktur) besitzt eine um bis zu 45 K niedrigere  $T_C$  bzw.  $T_N$  und niedrigere Werte der Magnetisierung im Vergleich zu  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die bei geringeren Temperaturen ( $T < 1473$  K) synthetisiert wurden ( $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $R\bar{3}$ -Struktur) (Ishikawa & Akimoto, 1957).

Lawson et al. (1981), Nord & Lawson (1988; 1989; 1992) hingegen konnten mit TEM-Untersuchungen an synthetischen Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  eine sehr feine Mikrostruktur nachweisen. Eine solche Mikrostruktur ist nur in  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  zu beobachten, die von Synthesetemperaturen oberhalb des  $R\bar{3}c/R\bar{3}$  Übergangs abgeschreckt wurden. Beim Abschrecken und Unterschreiten der Temperatur des  $R\bar{3}c/R\bar{3}$  Übergangs bilden sich im  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  geordnete Bereiche mit  $R\bar{3}$  Struktur aus, die mit abnehmender Temperatur an Größe zunehmen. Die Diffusion der Ti- und Fe-Ionen ist während des Abschreckens so schnell, dass sich die ungeordnete Struktur ( $R\bar{3}c$ -Struktur) von Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  bei hohen Temperaturen nicht abschrecken lässt (Lawson et al., 1981; Nord & Lawson, 1989; Brown et al., 1993).

Die Struktur und die chemische Zusammensetzung der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  besitzen einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dieser Mineralphasen (z.B. Ishikawa, 1958, 1962; Ishikawa & Akimoto, 1957; Ishikawa & Syono, 1963; Brown et al., 1993).

Hämatit ( $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ ) mit der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  zeigt bei  $T < 953 \text{ K}$  ( $T_N$ ) ein antiferromagnetisches Verhalten. Unterhalb von 953 K und oberhalb der Morin-Temperatur ( $T_M = 250 \text{ K}$ ; Lindsley, 1976) liegen die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der (0001)-Ebene, wobei die magnetischen Momente von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen benachbarter Lagen nicht exakt antiparallel zueinander ausgerichtet sind, sondern einen geringen Winkel zueinander aufweisen (Dzyaloshinsky, 1957, 1958). Dadurch entsteht ein gekanteter Antiferromagnetismus (CAF) mit einer geringen spontanen Magnetisierung (Abb. 5.2-2). Unterhalb der  $T_M$  liegen die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Richtung der c-Achse, in benachbarten  $\text{Fe}^{3+}$ -Lagen sind sie ideal antiparallel ausgerichtet. Damit ist das Mineral antiferromagnetisch und weist keine spontane Magnetisierung auf (Dzyaloshinsky, 1958; Abb. 5.2-3). Bei  $T > 953 \text{ K}$  bricht die magnetische Ordnung zusammen und Hämatit weist paramagnetische Eigenschaften auf (Honda & Soné, 1914; Abb. 5.1 b und Abb. 5.2-1).

Im Ilmenit Endglied ( $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ) sind zwischen den hexagonal dicht gepackten Sauerstoff-Lagen alternierend  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Lagen vorhanden. Ilmenit weist oberhalb einer Temperatur von 54 K ( $T_N$ ) keine magnetische Ordnung auf, ist also paramagnetisch (Ishikawa et al., 1985; Abb. 5.1 c und Abb. 5.2-8). Unterhalb dieser Temperatur sind die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Richtung der c-Achse ausgerichtet, sodass eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zweier benachbarter  $\text{Fe}^{2+}$ -Lagen entsteht (Shirane et al., 1959; Abb. 5.2-9).

Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit intermediärer Zusammensetzung ( $0 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$ ) sind komplexer als die der Endglieder (Bozorth et al., 1957; Ishikawa & Akimoto, 1957; Ishikawa, 1958; 1962; Shirane et al., 1959; 1962; Ishikawa & Syono, 1963; Warner et al., 1972). Vorausgesetzt die Hochtemperatur-Struktur ist bei Raumtemperatur metastabil erhalten, so sind  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit der  $R\bar{3}c$ -Struktur antiferromagnetisch und besitzen keine spontane Magnetisierung (Abb. 5.2-4), da

sich durch die zufällige Verteilung der Kationen die antiparallel ausgerichteten magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf benachbarten Kationen-Lagen gegenseitig aufheben.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit der  $R\bar{3}$ -Struktur, auch hier vorausgesetzt die Hochtemperatur-Struktur ist bei Raumtemperatur metastabil erhalten, ist ferrimagnetisch, da auf benachbarten Kationen-Lagen ( $\text{Fe}^{3+}+\text{Ti}^{4+}$ -Lagen und  $\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}$ -Lagen; Abb. 5.2-5) eine ungleiche Anzahl von Fe-Ionen vorhanden ist. Die antiparallel ausgerichteten magnetischen Momente der Fe-Ionen benachbarter Kationen-Lagen heben sich nicht vollständig auf, die  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit der  $R\bar{3}$ -Struktur besitzen eine spontane Magnetisierung (Abb. 5.2-5).

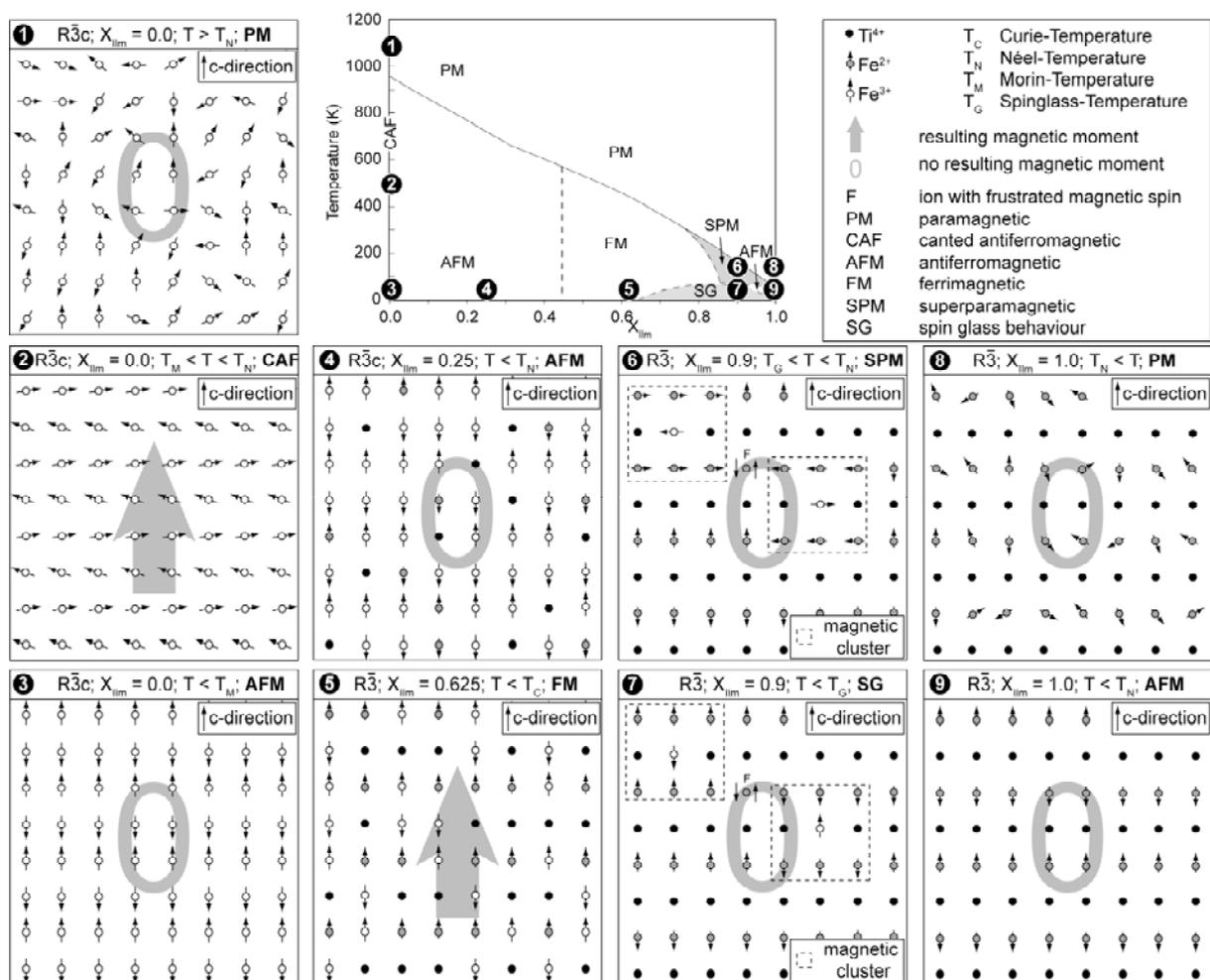


Abbildung 5.2: Magnetische Struktur von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  bei verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen unter der Annahme, dass die „Hämatit-Struktur“ und die „Ilmenit-Struktur“ (gebildet bei Synthesetemperaturen  $T > 1373$  K) während des Abschreckens und nach dem Abschrecken metastabil bei Raumtemperaturen erhalten bleiben (nach Dzyaloshinsky, 1957, 1958; Shirane et al., 1959; Lindsley, 1976; Ishikawa et al., 1985).

Anhand der magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  unterteilten Ishikawa &

Akimoto (1957, 1958) die Mischkristallreihe in vier Gruppen: (1)  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.0 < X_{\text{Ilm}} < 0.45$  sind antiferromagnetisch, die spontane Magnetisierung dieser  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist bei 0 K  $0 \mu_{\text{B}}$  ( $\mu_{\text{B}}$  - Bohr'sches Magneton), (2)  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.45 < X_{\text{Ilm}} < 0.8$  sind ferrimagnetisch und durch einen Anstieg in der spontanen Magnetisierung bei 0 K charakterisiert (bis  $2.3 \mu_{\text{B}}$  für  $X_{\text{Ilm}} = 0.7$ , Ishikawa & Akimoto, 1958), (3)  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.8 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  sind ferrimagnetisch, die spontane Magnetisierung bei 0 K nimmt mit steigendem Ti-Gehalt der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  auf  $0 \mu_{\text{B}}$  ab, (4)  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.95 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  sind antiferromagnetisch.

$\text{Ilm}_{\text{ss}}$  besitzen je nach magnetischer Struktur (ferri-, antiferro-, gekantet antiferromagnetisch) für den Übergang von einer magnetisch geordneten zu einer magnetisch ungeordneten Struktur eine  $T_{\text{C}}$  oder  $T_{\text{N}}$ . Im Folgenden wird sich an der magnetischen Gruppeneinteilung der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  von Ishikawa & Akimoto (1957, 1958) orientiert, dementsprechend wird von  $T_{\text{C}}$  für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.45 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  und  $T_{\text{N}}$  für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0 < X_{\text{Ilm}} < 0.45$  und  $0.95 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  gesprochen, wenn die  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ihre magnetische Ordnung verlieren und paramagnetisches Verhalten zeigen.

Nagata & Akimoto (1956) waren die Ersten, die eine negative Korrelation zwischen  $T_{\text{C}}$  bzw.  $T_{\text{N}}$  und  $X_{\text{Ilm}}$  im Fe-Ti-O System anhand magnetischer Untersuchungen an synthetischen einphasigen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  nachweisen konnten (Tab. 5.2, Abb. 5.1 b und c). Diese Abhängigkeit wurde von anderen Autoren in experimentellen Arbeiten im Fe-Ti-O System bestätigt (z.B. Ishikawa & Akimoto, 1957; Ishikawa, 1958; Ishikawa et al., 1985; Abb. 5.1 b und c). Die  $T_{\text{C}}$  bzw.  $T_{\text{N}}$  wurde von temperaturabhängigen Kurven der Sättigungsmagnetisierung ( $M_{\text{s}}(T)$ -Kurven) oder von temperaturabhängigen Kurven der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi(T)$ -Kurven) bestimmt. Regressionsgeraden sind von verschiedenen Autoren berechnet worden (Tab. 5.2), um bei gegebener  $T_{\text{C}}$  bzw.  $T_{\text{N}}$  Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  oder vice versa ziehen zu können.

Tabelle 5.2: Regressionsgleichungen von  $T_C$  bzw.  $T_N$  in Abhängigkeit von  $X_{Ilm}$  aus der Literatur.

Autor	regression curve	synth. T (K)	$X_{Ilm}$ -range
Nagata & Akimoto (1956)	$T_C(K) = -885X_{Ilm} + 948$	1473	0.0-1.0
Ishikawa & Akimoto (1957)	$T_C(K) = -912.876X_{Ilm}^2 + 328.7697X_{Ilm} + 876.628$	1473	0.45-0.95
Westcott-Lewis & Parry (1971)	$T_C(K) = -928X_{Ilm} + 895$	?	0.35-1.0

Beim Vergleich der publizierten  $T_C$ - bzw.  $T_N$ -Werte der  $Ilm_{ss}$  ist besonders bei Ti-reichen  $Ilm_{ss}$  ( $X_{Ilm} > 0.7$ ) eine große Diskrepanz zu erkennen. Die  $T_C$ - bzw.  $T_N$ -Werte variieren bei einem konstanten  $X_{Ilm}$  um bis zu 60 K (Abb. 5.1 c). In einigen der Literaturarbeiten ist der  $X_{Ilm}$  mit Röntgendiffraktionsdaten bestimmt worden (z.B. Ishikawa & Akimoto, 1957; Ishikawa et al., 1985). Grundlage hierfür war eine lineare Korrelation des Volumens der Elementarzelle zwischen den Endgliedern Ilmenit und Hämatit. Lindsley (1965), Hoffman (1975) und Lawson et al. (1981) stellten einen nichtlinearen Trend zwischen dem Volumen der Elementarzelle und  $X_{Ilm}$  fest. Aufgrund dessen kann der  $X_{Ilm}$ -Gehalt, der aus Röntgendiffraktionsdaten bestimmt wurde, um bis zu 7 mol% unterschätzt worden sein (Nord & Lawson, 1989). Des Weiteren kann eine chemische Charakterisierung der oft einphasigen  $Ilm_{ss}$  mit der Röntgenpulverdiffraktometrie unzureichend sein, da eventuelle chemische Inhomogenitäten in  $Ilm_{ss}$  quantitativ nicht erfasst werden können und geringe Anteile (< 5 Vol%) weiterer Mineralphasen (z.B. Tmt, Pbs<sub>ss</sub>) nicht nachweisbar sind. In beiden Fällen kann es zu einer Abweichung vom Pauschalchemismus des  $Ilm_{ss}$  kommen, der wiederum die  $T_C$  bzw.  $T_N$  des  $Ilm_{ss}$  direkt beeinflusst.

Neben der  $T_C$  bzw.  $T_N$  besitzen  $Ilm_{ss}$  mit Ti-Gehalt  $> 0.7$  pfu bei niedrigen Temperaturen eine weitere magnetische Übergangstemperatur, die Spinglas-Temperatur ( $T_G$ ) (Ishikawa et al., 1983; Arai et al., 1985a, 1985b; Arai & Ishikawa, 1985; Ishikawa et al., 1985; Lacroix, 2006). Materialien mit Spinglas-Verhalten besitzen unterhalb der  $T_G$  eine Reihe von magnetischen, thermischen und elektrischen Anomalien. Ursache dieser Anomalien ist eine besondere Art von magnetischer Ordnung. Das Material besitzt eine magnetische Nahordnung der magnetischen Momente der Atome/ Ionen, die ferrimagnetisch oder antiferromagnetisch sein kann, da eine parallele Ausrichtung der magnetischen

Momente energetisch bevorzugt wird. Eine magnetische Fernordnung ist im Material nicht vorhanden. Die magnetische Nahordnung führt oft zur Bildung von magnetischen Clustern (z.B. Abb. 5.2-6 und 5.2-7). Bei  $Ilm_{ss}$  können diese Cluster eine Größe zwischen 11 und 57 Molekülen erlangen (Ishikawa, 1962). Unterhalb der  $T_G$  lassen sich die magnetischen Momente der Einzelatome der Cluster durch äußere Magnetfelder nicht oder nur schwer drehen. Oberhalb der  $T_G$  können die magnetischen Cluster Ursache eines superparamagnetischen Verhaltens des Materials sein (Heber, 1976). Charakteristische magnetische Merkmale für Materialien mit Spinglas-Verhalten sind: (1) Ein Peak bei  $T_G$  in der Suszeptibilität, wenn letztere in magnetischen Feldern mit geringer Feldstärke gemessen wurde, (2) eine Zunahme der remanenten Magnetisierung unterhalb von  $T_G$ , (3) eine hohe Koerzitivkraft unterhalb von  $T_G$  und (4) ein zeitabhängiger Verlust der remanenten Magnetisierung des Materials unterhalb von  $T_G$  nach dessen Sättigung in einem Magnetfeld (Heber, 1976; Ishikawa et al., 1985). In den  $\chi(T)$ -Kurven nehmen die Intensität und die „Schärfe“ des Peaks bei  $T_G$  mit Zunahme des äußeren magnetischen Feldes ab (z.B. Heber, 1976).

Die Clusterbildung im Ti-reichen  $Ilm_{ss}$  ( $X_{ilm} > 0.7$ ) wird durch das Vorhandensein von  $Fe^{3+}$ -Ionen im Mineral hervorgerufen. Unterhalb der  $T_N$  bzw. der  $T_C$  interagieren die  $Fe^{3+}$ -Ionen mit den benachbarten  $Fe^{2+}$ -Ionen („short range order“ Interaktion), aufgrund dessen richten sich die magnetischen Momente der  $Fe^{2+}$ -Ionen parallel zueinander aus (Abb. 5.2-6, 5.2-7). Es bilden sich ferrimagnetische Cluster in einer antiferromagnetischen Matrix. Die ferrimagnetischen Cluster sind untereinander antiferromagnetisch gekoppelt („long range order“ Interaktionen). Zwischen zwei benachbarten magnetischen Clustern können Atome/ Ionen mit „frustrierten“ magnetischen Moment liegen (Ishikawa et al., 1985), die magnetischen Momente dieser Atome/ Ionen besitzen keine Vorzugsrichtung (Abb. 5.2-6, 5.2-7).

Die magnetischen Momente der ferrimagnetischen Cluster liegen bei Ti-reichen  $Ilm_{ss}$  oberhalb von  $T_G$  in der (0001)-Ebene und unterhalb von  $T_G$  in Richtung der c-Achse (Ishikawa et al., 1985) (Abb. 5.2-6, 5.2-7). Die  $T_G$  von  $Ilm_{ss}$ -Einkristallen ist von zwei Faktoren abhängig: (1) der Messfrequenz der magnetischen AC-Suszeptibilität

( $T_G$ -Wert steigt mit zunehmender Messfrequenz) und (2) der Ausrichtung des  $Ilm_{ss}$ -Kristalls zum magnetischen Feld. Aufgrund der starken magnetischen Anisotropie von  $Ilm_{ss}$  sind unterschiedliche  $T_G$ -Werte bei senkrechter und paralleler Ausrichtung der c-Achse des Minerals zum magnetischen Feld zu beobachten (Ishikawa et al., 1985).

$Ilm_{ss}$  mit einer Zusammensetzung von  $X_{Ilm} > 0.7$  zeigen oberhalb der Blockungs-Temperatur  $T_B$  superparamagnetisches Verhalten (Ishikawa et al., 1985). Superparamagnetische Materialien weisen zwar eine magnetische Ordnung auf, die thermische Fluktuation ist allerdings so groß, dass diese Materialien eine sehr geringe Relaxationszeit ( $\tau = 100$  bis  $1000$  s) besitzen. Innerhalb der Relaxationszeit können die magnetischen Momente der Atome/ Ionen ihre räumliche Richtung ändern (Tauxe, 2002). Die Relaxationszeit ist stark von der Temperatur abhängig und ergibt sich aus:

$$\tau = \frac{1}{C} e^{\frac{KV}{kT}}$$

wobei C eine Frequenz ( $10^8$  bis  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ ), K die Anisotropiekonstante, V das Kornvolumen, k die Boltzmann Konstante und T die absolute Temperatur ist (Tauxe, 2002). Materialien mit superparamagnetischen Verhalten sind durch folgendes gekennzeichnet: (1) nach Abschalten eines äußeren Feldes ist ein zeitabhängiger Verlust der remanenten Magnetisierung festzustellen (Tauxe, 2002), (2) die magnetische Suszeptibilität nimmt mit beginnendem superparamagnetischen Verhalten an Intensität zu (Clark, 1997; Worm & Jackson, 1999) und (3) eine Frequenzabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (z.B. Thompson & Oldfield, 1986; Clark, 1997; Worm & Jackson, 1999).

Ishikawa et al. (1985) entwickelte anhand von Neutronenbeugung und magnetischen Messungen an Einkristallen ein magnetisches Phasendiagramm für Ti-reiche  $Ilm_{ss}$  ( $X_{Ilm} > 0.6$ ) im Tieftemperaturbereich (Abb. 5.1 c). Die Abgrenzung des Spinglas-Verhaltens und des superparamagnetischen Verhaltens Ti-reicher  $Ilm_{ss}$  ist aufgrund der geringen Datendichte allerdings sehr unsicher (Ishikawa et al., 1985).

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich die magnetischen Eigenschaften von Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ( $X_{\text{Ilm}} > 0.6$ ) untersucht. Gründe hierfür sind: (1) das häufige Vorkommen von Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in natürlichen basaltischen Gesteinen ( $0.7 < X_{\text{Ilm}} < 0.9$ ), (2) eine große Diskrepanz in  $T_C$  und  $T_N$  der Literaturdaten von Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ( $X_{\text{Ilm}} > 0.7$ ) und (3) geringe Datenmengen von  $T_G$  bzw.  $T_B$  für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.6$ . Eine Ergänzung der vorhandenen Literaturdaten bzw. eine Neubewertung einiger Literaturdaten ist dringend notwendig, um eine Klarstellung zu erhalten und die bisherigen Erkenntnisse in ein Gesamtbild stellen zu können.

In diesem Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Fe-Ti-O System und im Fe-Ti-Al-Mg-O System in Abhängigkeit ihres Chemismus untersucht. Als Basis hierfür dienten temperaturabhängige Messungen der magnetischen „in phase“ und „out of phase“ Suszeptibilität und der SIRM (saturation isothermal remanent magnetisation). Die Messungen wurden an synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -führenden Proben durchgeführt, deren chemische Charakterisierung mit der Mikrosonde und dem Rasterelektronenmikroskop vorgenommen wurde.

Die Proben wurden unter kontrollierten Bedingungen (z.B. Temperatur, Sauerstoff fugazität) synthetisiert. Besondere Sorgfalt wurde auf die chemische Homogenität der synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  gelegt. Es wurden  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ +Tmt-,  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  und  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ +Pb $\text{S}_{\text{ss}}$ -Paragenesen bei 1300 °C aber auch bei 1100 °C synthetisiert, da die Bildungstemperatur von natürlichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in Basalten unter 1300 °C liegt. Ein möglicher Einfluss der Synthesetemperatur auf die magnetischen Eigenschaften (insbesondere auf  $T_C$ ) der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , wie von Ishikawa & Akimoto (1957) beschrieben, wurde ebenfalls untersucht.

Um einen ersten Eindruck des Einflusses von Al und Mg auf die  $T_C$  bzw.  $T_N$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  zu gewinnen, wurden die  $T_C$  bzw.  $T_N$  von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Fe-Ti±Al±Mg-O System denen im Fe-Ti-O System gegenübergestellt. Die Auswertung der hier erstmals gewonnenen Daten ist im Hinblick auf die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von natürlichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die geringe Mg- und Al-Gehalte aufweisen, von großem Interesse.

## 5.2 Beschreibung der Syntheseprodukte

Viele der hier aufgeführten Syntheseprodukte wurden bereits in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben. Da Kapitel 5 als eigenständige Veröffentlichung publiziert werden soll, werden hier noch einmal kurz die Syntheseprodukte beschrieben. Es wurden Experimente unter subsolidus Bedingungen im Fe-Ti-O System und im Fe-Ti±Al±Mg-O System durchgeführt.

Im Fe-Ti-O System wurden überwiegend zweiphasige Paragenesen (Ilm<sub>ss</sub>+Tmt, Ilm<sub>ss</sub>+Pbs<sub>ss</sub>) aber auch einphasige Ilm<sub>ss</sub> synthetisiert (Tab. 5.3, Abb. 5.3). Als Ausgangsmaterialien dienten Mischungen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>±Fe<sup>o</sup>+TiO<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Ti/(Ti+Fe)-Verhältnissen (siehe Lattard et al., 2005; Sauerzapf, 2006).

Im Fe-Ti±Al±Mg-O System wurden einphasige (Ilm<sub>ss</sub>), zweiphasige (Ilm<sub>ss</sub>+Tmt, Ilm<sub>ss</sub>+Pbs<sub>ss</sub>) und dreiphasige (Ilm<sub>ss</sub>+Tmt+Pbs<sub>ss</sub>) Paragenesen synthetisiert (Tab. 5.3, Abb. 5.3). Hier dienten als Ausgangsmaterial Mischungen aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>±Fe<sup>o</sup>+TiO<sub>2</sub>±MgO±Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit unterschiedlichen Ti/(Ti+Fe)-Verhältnissen und unterschiedlichen Gehalten an MgO (< 3 Gew%) und/ oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (< 4 Gew%).

Die zu Tabletten gepressten Mischungen wurden bei 1100 °C bzw. 1300 °C, 1 bar und Sauerstoffugazitäten zwischen  $\Delta\text{NNO} = 0.7$  bis  $-4.4$  ( $\Delta\text{NNO} = \log f\text{O}_2(\text{Synthese}) - \log f\text{O}_2(\text{NNO-Puffer})$ ) in einem vertikalen Gasmischofen synthetisiert. Die Sauerstoffugazitäten wurden durch CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischungen oder durch Festkörperpuffer fixiert (nähere Beschreibung siehe Kapitel 2 und 3). Nach Ablauf der Synthesezeit wurden die Proben durch Herabfallen im Ofen in Wasser abgeschreckt.

Wurden nach einmaligem Sintern chemische Inhomogenitäten in den Oxidphasen festgestellt (überwiegend bei Proben im Fe-Ti±Al±Mg-O-System nachgewiesen; z.B. Sauerzapf, 2006), wurden die Proben aufgemahlen und ein zweites Mal, bei denselben  $\log f\text{O}_2$ - und T-Bedingungen, gesintert. Dieser Arbeitsschritt reduziert die chemischen Inhomogenitäten der Oxidphasen (z.B. Sauerzapf, 2006).

## 5. Magnetische Untersuchungen an Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti±Al±Mg-O System

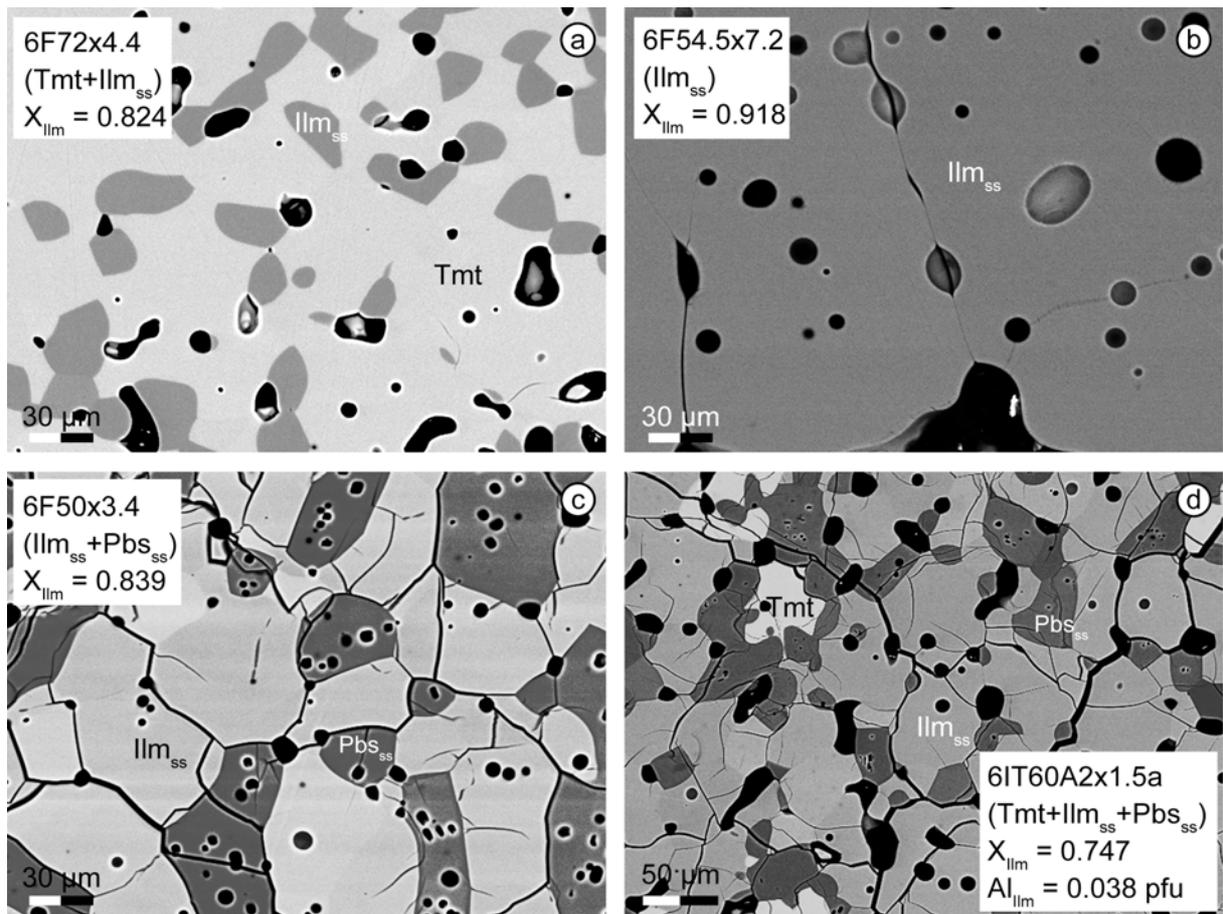


Abbildung 5.3: BSE-Bilder von Ilm<sub>ss</sub>-haltigen Syntheseprodukten, Poren sind in den Bildern jeweils schwarz (a) Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenese, synthetisiert bei 1300 °C im Fe-Ti-O System. (b) einphasiger Ilm<sub>ss</sub>, synthetisiert bei 1300 °C im Fe-Ti-O System. (c) Ilm<sub>ss</sub>+Pbs<sub>ss</sub>-Paragenese, synthetisiert bei 1300 °C im Fe-Ti-O System. (d) Tmt+Ilm<sub>ss</sub>+Pbs<sub>ss</sub>-Paragenese, synthetisiert bei 1300 °C im Fe-Ti-Al-O System.

Tabelle 5.3: Synthesebedingungen von ilm<sub>ss</sub>-haltigen Proben, Modalanteil und chemische Zusammensetzung der ilm<sub>ss</sub>.

Sample ID	Bulk Ti/(Ti+Fe) (at%)		Synthesis conditions					modal prop. ilm <sub>ss</sub> (vol%) <sup>g</sup>			ilm <sub>ss</sub> chemistry (cpfu) <sup>i</sup>							
	T (°C)	t (h)	Buffer <sup>a</sup> or CO% <sup>b</sup>	log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	ΔNNO <sup>d</sup>	space group <sup>e</sup>	X <sub>lim</sub> <sup>f</sup>	n <sup>h</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	mean	σ	mean	σ	
6F69x1.5	31.0	1302	24	1.5	-5.9	0.8	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.724	71	10	0.724 (4)	0.553 (7)	0.724 (4)	0.472 (6)	0.764 (3)		
6F72x2.4	28.0	1299	25	2.4	-6.4	0.3	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.764	20	10	0.764 (3)	0.468 (5)	0.766 (3)	0.468 (5)	0.766 (3)	0.401 (6)	0.800 (3)
6F67x2.4	33.0	1299	25	2.4	-6.4	0.3	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.766	69	10	0.766 (3)	0.352 (8)	0.824 (4)	0.296 (7)	0.852 (3)	0.261 (7)	0.870 (3)
6F72x3.4	28.0	1299	47	3.4	-6.7	0.0	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.800	20	10	0.800 (3)	0.250 (8)	0.875 (4)	0.195 (8)	0.903 (4)	0.102 (10)	0.949 (5)
6F72x4.4	28.0	1300	20	4.4	-7.0	-0.3	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.824	25	10	0.824 (4)	0.042 (6)	0.979 (3)	0.386 (8)	0.807 (4)	0.164 (8)	0.918 (4)
F72(f)6	27.6	1300	22	5.8	-7.1	-0.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.852	14	10	0.852 (3)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
6F67x8	33.0	1300	44	8.0	-7.4	-0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.870	37	10	0.870 (3)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
6F63x8	37.0	1300	44	8.0	-7.4	-0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.875	65	10	0.875 (4)	0.159 (6)	0.920 (3)	0.107 (12)	0.946 (6)	0.000 (0)	0.997 (3)
MF1300-8	31.0	1300	24	8.2	-7.7	-1.0	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.903	19	10	0.903 (4)	0.000 (0)	0.934 (3)	0.000 (0)	0.934 (3)	0.471 (10)	0.765 (5)
6F57x18	43.3	1301	24	18.0	-8.3	-1.6	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.949	76	10	0.949 (5)	0.330 (5)	0.835 (3)	0.330 (5)	0.835 (3)	0.330 (7)	0.835 (3)
6F57x34	43.3	1300	28	34.0	-9.1	-2.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.979	74	10	0.979 (3)	0.191 (10)	0.905 (5)	0.165 (10)	0.918 (5)	0.159 (12)	0.920 (6)
6IT60x2.4	40.0	1300	69	2.4	-6.4	0.3	ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.807	100	10	0.807 (4)	0.050 (14)	0.975 (7)	0.050 (14)	0.975 (7)	0.009 (4)	0.996 (2)
6F54.5x7.2	45.5	1300	24	7.2	-7.5	-0.8	ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.918	100	10	0.918 (4)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
6F57x0.75	43.0	1301	40	0.8	-5.2	1.4	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.690	50	10	0.690 (2)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
6F50x1.5	50.0	1302	24	1.5	-5.9	0.8	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.767	32	10	0.767 (2)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
6F50x2.4	50.0	1299	25	2.4	-6.4	0.3	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.812	44	10	0.812 (3)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
6F50x3.4	50.0	1299	47	3.4	-6.7	0.0	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.839	53	10	0.839 (4)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
6F50x4.4	50.0	1300	20	4.4	-7.0	-0.3	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.867	59	10	0.867 (6)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
6F47x7	53.0	1300	60	7.0	-7.2	-0.6	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	0.914	54	10	0.914 (3)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
6F47x8	53.0	1300	44	8.0	-7.4	-0.7	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	0.920	94	10	0.920 (3)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
F42(g)6	58.0	1300	25	10.3	-7.6	-0.9	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	0.946	30	10	0.946 (6)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
6F42x34a*	58.0	1301	22	34.0	-9.1	-2.4	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	1.003	49	10	0.997 (3)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
6F42x85**	58.0	1300	30	85.0	-11.1	-4.4	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	1.066	87	10	0.934 (3)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
3F69x1.25	31.0	1101	144	1.25	-8.4	0.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.765	59	10	0.765 (5)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
3F69qe	31.0	1098	93	NNO	-8.9	0.0	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.835	52	10	0.835 (3)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
3F76qe	24.0	1098	93	NNO	-8.9	0.0	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.835	15	10	0.835 (3)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
F63(f)3	37.0	1100	120	FMQ	-9.7	-0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.905	64	10	0.905 (5)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
F69(x)3	31.0	1104	72	5.5	-9.8	-0.9	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.918	29	10	0.918 (5)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
F72(x)3	28.0	1104	72	5.5	-9.8	-0.9	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.920	14	10	0.920 (6)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)
3F63x30	37.0	1100	96	30.0	-11.5	-2.6	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.975	34	10	0.975 (7)	0.321 (6)	0.839 (4)	0.266 (11)	0.867 (6)	0.171 (6)	0.914 (3)
3IP60IW	40.0	1100	144	IW	-13.3	-4.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.996	45	10	0.996 (2)	0.620 (4)	0.690 (2)	0.466 (5)	0.767 (2)	0.377 (7)	0.812 (3)

Fortsetzung Tabelle 5.3

Sample ID	Bulk (Ti/(Ti+Fe) (at%))		synthesis conditions				phases	space group <sup>e</sup>	X <sub>lim</sub> <sup>f</sup> (vol%) <sup>g</sup>	modal prop. ilm <sub>ss</sub> (vol%) <sup>g</sup>	ilm <sub>ss</sub> chemistry (cpfu) <sup>i</sup>							
	T (°C)	t (h)	Buffer <sup>a</sup> or CO% <sup>b</sup>	log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	ΔNNO <sup>d</sup>	Al <sup>3+</sup>					Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	mean	σ	mean	σ
3F97a	3.0	1099	260	0.0	-4.5	5.3	ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.060	100	10	0.060 (2)	1.879 (4)	0.060 (2)				
3F57x0.9	43.0	1100	144	0.9	-8.2	0.7	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	0.761	71	10	0.761 (6)	0.478 (11)	0.761 (6)				
3F50x1.25	50.0	1101	144	1.25	-8.4	0.5	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	0.874	55	10	0.874 (3)	0.253 (6)	0.874 (3)				
6IT60A2x1.5a	40.0	1300	53	1.5	-6.0	0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.747	9	10	0.733 (2)	0.495 (4)	0.733 (2)				
6IT60A2x6a	40.0	1299	<61	6.0	-7.2	-0.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.872	24	10	0.856 (4)	0.251 (9)	0.856 (4)				
6F70M2x1.5	30.0	1300	53	1.5	-6.0	0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.723	44	10	0.740	0.510	0.670				
6IT60M2x6a	40.0	1299	<61	6.0	-7.2	-0.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.868	31	8	0.878 (4)	0.244 (9)	0.803 (4)				
6IT60M2x1.5a	40.0	1300	53	1.5	-6.0	0.6	ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.764	100	15	0.764 (3)	0.471 (7)	0.690 (4)				
6IT70M1A1x1.5	30.0	1300	53	1.5	-6.0	0.7	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.731	45	10	0.730	0.520	0.700				
6IT70M1A1x6a	30.0	1299	<61	6.0	-7.2	-0.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3c	0.856	79	9	0.856 (5)	0.012 (1)	0.823 (6)				
6IT60M1A1x1.5a	40.0	1300	53	1.5	6.0	0.6	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3c	0.746	92	9	0.746 (3)	0.481 (6)	0.710 (3)				
6IP46M1A1x6a	54.0	1299	<61	6.0	-7.2	-0.5	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	0.881	48	10	0.878 (4)	0.229 (8)	0.847 (4)				
3F59.5A5.5x1.25	40.6	1101	144	1.3	-8.6	0.3	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	R-3	0.817	43	2	0.806 (6)	0.362 (11)	0.806 (6)				
3F57.4M10x1.25	42.6	1101	144	1.3	-8.6	0.3	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	R-3	0.830	87	10	0.854 (2)	0.292 (4)	0.737 (3)				

<sup>a</sup> Abkürzungen der verwendeten Puffer: FMQ: Fayalit-Magnetit-Quarz; NNO: Nickel-Nickeloxid; IW: Eisen-Wüstit

<sup>b</sup> vol% von CO in der CO/CO<sub>2</sub>-Gas Mischung

<sup>c</sup> log<sub>10</sub>f O<sub>2</sub>-Werte: bestimmt durch EMK-Messung mit einer Zirkonium Zelle oder aus Puffer-Werten

<sup>d</sup> ΔNNO = log<sub>10</sub>(Puffer) - log<sub>10</sub>(f O<sub>2</sub>); Werte für NNO-Puffer nach O'Neill & Powinsey (1993)

<sup>e</sup> Raumgruppe bei der Synthesetemperatur (nach Harrison, 2000)

<sup>f</sup> X<sub>lim</sub> = Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>/2) (at%); außer für ilm<sub>ss</sub> mit Ti<sup>3+</sup>-Anteil: X<sub>lim</sub> = Ti<sub>tot</sub>/(Ti<sub>tot</sub>+Fe<sub>tot</sub>) (at%)

<sup>g</sup> Volumenanteil des ilm<sub>ss</sub> in der Probe bestimmt mit Bildanalysen aus 3 bis 6 BSE-Bildern

<sup>h</sup> Anzahl der Mikrosondenanalysen

<sup>i</sup> Berechnung der stöchiometrischen Strukturformel auf der Basis von 3 Sauerstoffe und 2 Kationen

\* ilm<sub>ss</sub> mit Ti<sup>3+</sup>-Anteilen (Ti<sup>3+</sup> = 0.006 pfu)

\*\* ilm<sub>ss</sub> mit Ti<sup>3+</sup>-Anteilen (Ti<sup>3+</sup> = 0.132 pfu)

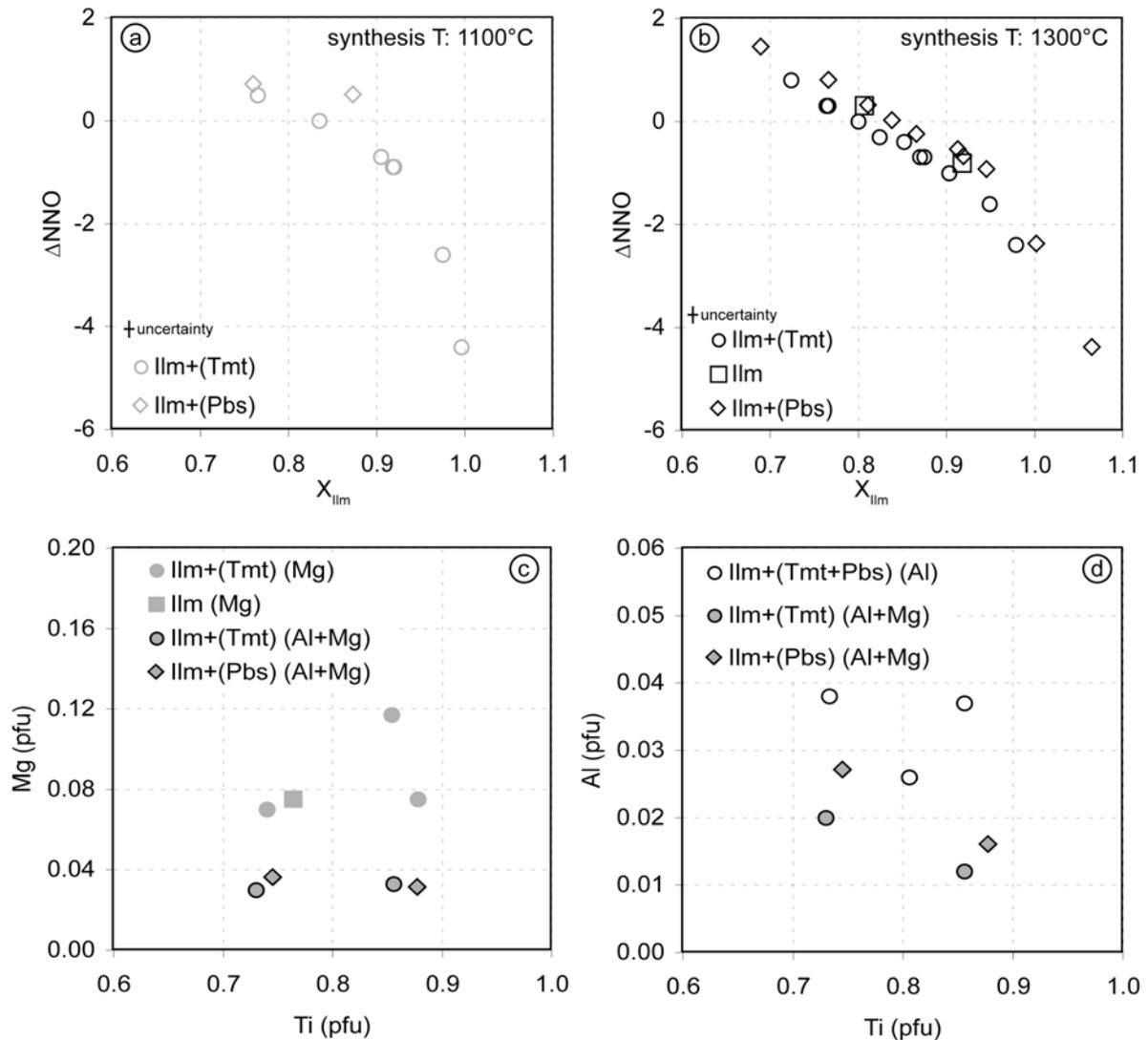


Abbildung 5.4: (a) und (b)  $\Delta\text{NNO}$  ( $\Delta\text{NNO} = \log f_{\text{O}_2}(\text{Synthese}) - \log f_{\text{O}_2}(\text{NNO-Puffer})$ ) gegenüber  $X_{\text{ilm}}$  der synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  des Fe-Ti-O Systems für 1100 °C- (a) und 1300 °C-Synthesen (b). Variation des Mg-Gehaltes (c) und Al-Gehaltes (d) der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  des Fe-Ti±Al±Mg-O Systems in Abhängigkeit ihres Ti-Gehaltes, Ungenauigkeit von Mg- bzw. Al- und Ti-Gehalt liegt in der Größenordnung der Symbole.

Die Syntheseprodukte sind polykristalline, equigranulare Aggregate mit Korngrößen zwischen 20 bis 80  $\mu\text{m}$  (Abb. 5.3). Die Synthesebedingungen und die chemische Zusammensetzung der synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst (siehe auch Abb. 5.4). Die chemische Zusammensetzung der synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  lag im Intervall von  $0.69 < X_{\text{ilm}} < 1.06$ . Zwei  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die bei niedrigen Sauerstoffugazitäten synthetisiert wurden, besitzen ein  $X_{\text{ilm}} > 1.0$ , bedingt durch einen geringen  $\text{Ti}^{3+}$ -Gehalt der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  und die Berechnung des  $X_{\text{ilm}}$  ( $X_{\text{ilm}} = 2\text{Ti}_{\text{tot}}/(\text{Ti}_{\text{tot}}+\text{Fe}_{\text{tot}})$ ) (Tab. 5.3).  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die Al- und/ oder Mg-führend sind, besitzen

Al-Gehalte von 0.003 bis 0.038 pfu und Mg-Gehalte von 0.031 bis 0.117 pfu (Tab. 5.3; Abb. 5.4). Die  $I_{lm_{ss}}$  sind chemisch homogen und zeigen verteilt über die gesamte Probe im Rahmen der Messgenauigkeit der Mikrosonde keine chemische Variation (Sauerzapf, 2006). Die maximalen Standardabweichungen der einzelnen Elemente der  $I_{lm_{ss}}$  betragen: 0.007 pfu für  $Ti^{4+}$ , 0.007 pfu für  $Fe^{2+}$ , 0.014 pfu für  $Fe^{3+}$  und 0.001 pfu für  $Al^{3+}$  und  $Mg^{2+}$ .

### 5.3 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

#### 5.3.1 Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde an zwei unterschiedlichen Geräten gemessen, der Kappabrücke (nur Messung der „in-phase“ Suszeptibilität) und der MPMS (engl. magnetic property measurement system). An der Kappabrücke ist die Suszeptibilität in einem Wechselfeld von 920 Hz (Gerätetyp KLY2) oder 870 Hz (Gerätetyp KLY4), bei einem angelegten magnetischen Feld von 320 A/m, im Temperaturintervall zwischen 80 und 1000 K gemessen worden. Die Messgenauigkeit der Kappabrücke betrug  $\pm 5$  K (Kap. 2.3.1). Für die Kalibrierung der Kappabrücke wurden Standardmessungen mit den Substanzen Ni (Reinheit: 99.998 %),  $Fe_3O_4$  (synthetischer Magnetit),  $Fe_2O_3$  (Reinheit: 99.9 %) und  $Fe^{\circ}$  (Reinheit 99.998 %) durchgeführt (siehe Kap. 3.3.2). Mit der MPMS wurde die „in phase“ und „out of phase“ Suszeptibilität im Tieftemperaturintervall (5 bis 300 K) bei verschiedenen Frequenzen (9.2 und 920 Hz) in einem Feld von 320 A/m gemessen. Die Genauigkeit der Temperatur in der Probenkammer wurde von der Herstellerfirma für die MPMS mit  $\pm 0.5$  % angegeben.

In einem Wechselfeld sind die magnetische Feldstärke (H) und die Magnetisierung (M) phasenverschoben (Jackson et al., 1998). Die zeitabhängigen magnetische Feldstärke und Magnetisierung ergeben sich aus:

$$H(t) = H_0 e^{i\omega t} \quad \text{bzw.} \quad M(t) = M_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$$

wobei  $H_0$  und  $M_0$  die jeweiligen Amplituden der Schwingung,  $e$  die Eulersche Zahl,  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $i$  die imaginäre Einheit und  $\varphi$  die Phasenverschiebung ist. Die

magnetische Suszeptibilität ( $\chi$ ) ist der Quotient aus M und H und ergibt sich aus:

$$\chi = \frac{M_0 e^{i(\omega t + \varphi)}}{H_0 e^{i\omega t}} = \frac{M_0}{H_0} e^{i\varphi} = \frac{M_0}{H_0} (\cos\varphi + i \sin\varphi) = \frac{M_0}{H_0} \cos\varphi + i \frac{M_0}{H_0} \sin\varphi$$

Den ersten Summanden bezeichnet man als „in phase“ Suszeptibilität (realer Anteil der Suszeptibilität), den zweiten als „out of phase“ Suszeptibilität (imaginärer Anteil der Suszeptibilität). Die „out of phase“ Suszeptibilität zeigt einen dissipativen Prozess in der Probe an. Eine „out of phase“ Suszeptibilität kann durch: (1) elektrische Leitfähigkeit (z.B. Ausbildung von Wirbelströmen), (2) zeitabhängiges viskoses Verhalten (magnetische Relaxation) oder (3) magnetische Hysterese bei niedrigen Feldern (z.B. irreversible Blochwandverschiebungen) verursacht werden. Nach Jackson et al. (1998) tritt bei den ersten beiden Ursachen eine Frequenzabhängigkeit auf, während bei der dritten Ursache eine Feldabhängigkeit auftritt. Lagroix et al. (2004) haben die magnetische Relaxation als Hauptursache für das Auftreten einer „out of phase“ Suszeptibilität bei Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  beschrieben.

### 5.3.2 Temperaturabhängigkeit der „in phase“ Suszeptibilität für Ilmenit-Hämatit-Mischkristalle mit verschiedenem $X_{\text{Ilm}}$

In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  können vier „in phase“ Suszeptibilitäts-Kurventypen unterschieden werden.

Ti-reiche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Zusammensetzungen von  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$  zeigen einen scharfen Peak bei  $T < 60$  K (Abb. 5.5 a). Durch den scharfen Abfall der Suszeptibilitätswerte nach Erreichen des Peakmaximums in den  $\chi(T)$ -Kurven ist der Übergang von einer magnetisch geordneten zu einer magnetisch ungeordneten Struktur gekennzeichnet (z.B. Honda & Soné, 1914).

Für Zusammensetzungen zwischen  $0.7 < X_{\text{Usp}} < 0.92$  ist auf der linken Flanke des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Peaks eine Schulter, teilweise sogar ein weiterer Peak in der  $\chi(T)$ -Kurve zu erkennen (Abb. 5.5 b). Mit abnehmendem  $X_{\text{Ilm}}$  nimmt die Asymmetrie des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Peaks zu (Abb. 5.5 c). Der Maximalwert der Suszeptibilität verschiebt sich mit abnehmendem  $X_{\text{Ilm}}$  zu höheren Temperaturen. Im Gegensatz dazu bleibt die Position

der Schulter bzw. der Peak auf der Seite der niedrigen Temperatur des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Peaks, unabhängig vom  $X_{\text{Ilm}}$ , bei einer Temperatur zwischen 30 und 40 K relativ konstant. Die Schulter bzw. der Peak zwischen 30 und 40 K markiert eine weitere magnetische Übergangstemperatur der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die Spinglas-Temperatur,  $T_G$  (Heber, 1976; Kap. 5.3.3).

Fe-reiche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Zusammensetzungen nahe des Hämatit-Endgliedes ( $X_{\text{Ilm}} < 0.1$ ) zeigen in ihren  $\chi(T)$ -Kurven ein erstes Maximum bei der Morin-Temperatur ( $T_M = 250$  K; z.B. Lin, 1962; Bickley et al., 1991) und ein zweites Maximum bei der Néel-Temperatur ( $T_N = 953$  K; Honda & Soné, 1914; Abb. 5.5 d).

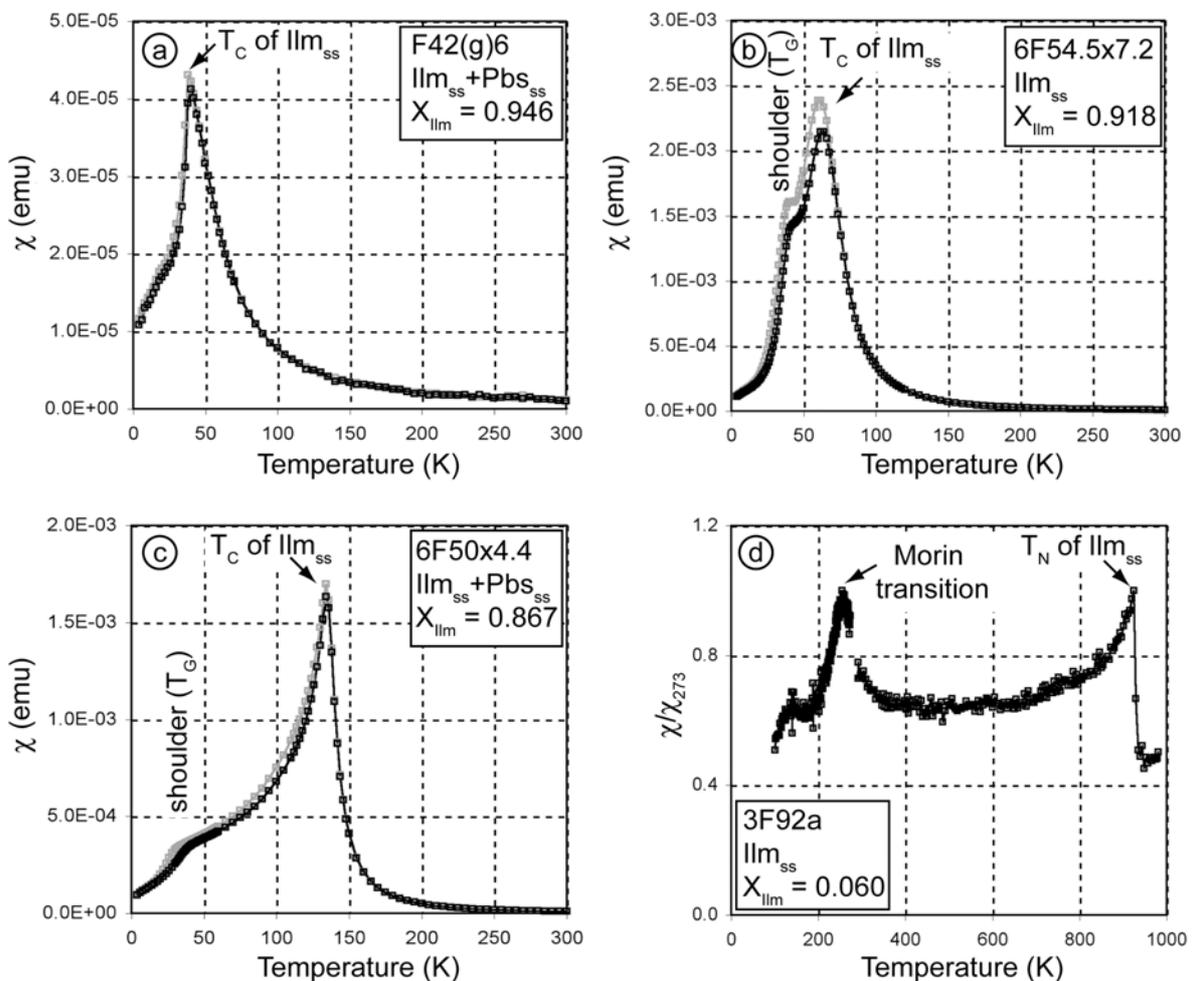


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der „in phase“ Suszeptibilität von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -führenden Versuchsprodukten.  $X_{\text{Ilm}}$  nimmt von (a) nach (d) ab, graue Kurve: Messungen bei einer Frequenz von 9.2 Hz, schwarze Kurve: Messungen bei 920 Hz.

### 5.3.3 Temperaturabhängigkeit der „out of phase“ Suszeptibilität für Ilmenit-Hämatit-Mischkristalle mit verschiedenem $X_{\text{Ilm}}$

In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  können vier „out of phase“  $\chi''(T)$ -Kurventypen unterschieden werden (Abb. 5.6).

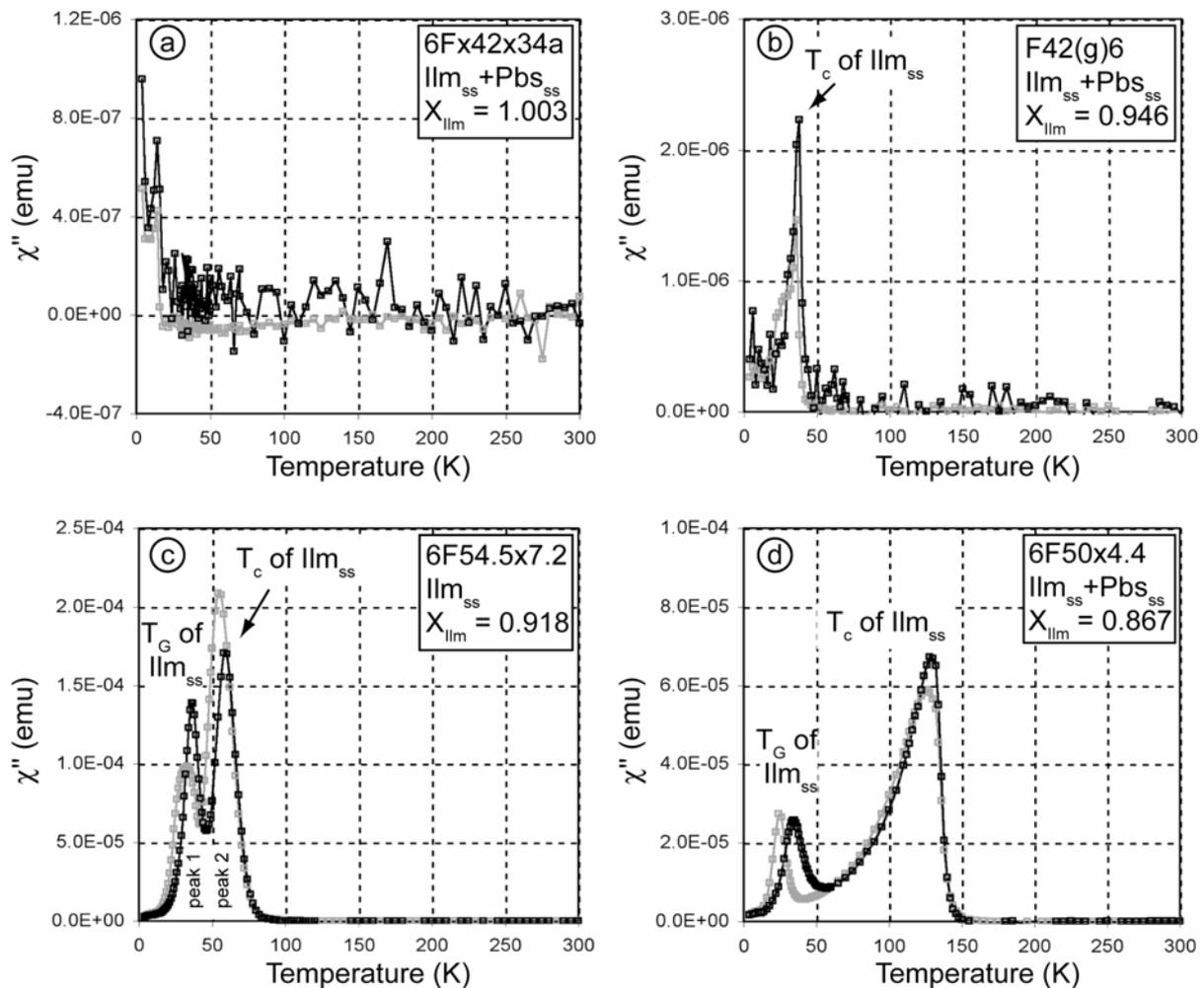


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit der „out of phase“ Suszeptibilität von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -führenden Proben.  $X_{\text{Ilm}}$  nimmt von (a) nach (d) ab, graue Kurve: Messungen bei einer Frequenz von 9.2 Hz, schwarze Kurve: Messungen bei 920 Hz.

Während Ti-reiche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Zusammensetzungen von  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$  in der „in phase“ Suszeptibilität einen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Peak bei tiefen Temperaturen zeigen, ist in der „out of phase“ Suszeptibilität für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.95$  kein Peak in der Kurve zu erkennen (Abb. 5.6 a). Allerdings nehmen die Suszeptibilitätswerte unterhalb einer Temperatur von 15 K mit abnehmender Temperatur zu.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.92 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  zeigt einen

einzelnen scharfen Peak in der „out of phase“ Suszeptibilität, die Peakposition ist nahezu identisch der Position des Peaks der „in phase“ Suszeptibilität (vgl. Abb. 5.5 a und 5.6 b).

$\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Zusammensetzungen um  $X_{\text{Ilm}} = 0.9$  zeigen einen Doppelpeak in der  $\chi(T)$ -Kurve (Abb. 5.6 c). Beide Peaks sind scharf gegeneinander abgegrenzt. Peak 1 (bei niedrigeren Temperaturen) befindet sich unabhängig von  $X_{\text{Ilm}}$  für eine Messfrequenz von 920 Hz zwischen  $30 < T < 40$  K (Abb. 5.6 c und d). Der Maximalwert des zweiten Peaks (bei höheren Temperaturen) verschiebt sich mit abnehmendem  $X_{\text{Ilm}}$  zu höheren Temperaturen. Die Peakintensität von Peak 2 ist stark frequenzabhängig, wohingegen die Peakposition von Peak 2 nur eine geringe Frequenzabhängigkeit zeigt. Das Peakmaximum von Peak 1 und Peak 2 verschiebt sich bei Messungen mit niedrigeren Messfrequenzen zu niedrigeren Temperaturen (z.B. Abb. 5.6 d). Die beiden Peaks zeigen verschiedene magnetische Ordnungsübergänge der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  an. Während Peak 1 als Übergang von Spinglas zu ferrimagnetischem Verhalten interpretiert wird (Heber, 1976), wird Peak 2 dem Übergang von magnetisch geordneter zu magnetisch ungeordneter Struktur zugeordnet.

### 5.3.4 Bestimmung der magnetischen Übergangstemperaturen

$\text{Ilm}_{\text{ss}}$  besitzen je nach magnetischer Struktur eine  $T_N$  oder  $T_C$ . Im Folgenden wird sich an der Einteilung von Ishikawa & Akimoto (1957, 1958) orientiert. Dementsprechend wird  $T_C$  für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.45 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  (Übergang ferrimagnetisch/superparamagnetisch zu paramagnetisch) und  $T_N$  für  $0 < X_{\text{Ilm}} < 0.45$  und  $0.95 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  (Übergang antiferromagnetisch zu paramagnetisch) verwendet.

Für die Bestimmung der  $T_C$  bzw.  $T_N$  von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  aus  $\chi(T)$ -Kurven wurde die „Peak-Methode“ angewandt (nähere Beschreibung siehe Kap. 3.3.2 und Lattard et al., 2006; Abb. 5.7). Die  $\chi(T)$ -Kurven dieser Arbeit, die an der MPMS durchgeführt wurden, sind bei Frequenzen von 9.2 Hz und 920 Hz gemessen worden. Die  $T_C$ - bzw.  $T_N$ -Werte der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  zeigen eine minimale Frequenzabhängigkeit,  $T_C$  bzw.  $T_N$  sinkt mit abnehmender Messfrequenz um maximal 2 K (z.B. Abb. 5.7 a). Im

Folgenden werden nur die  $T_C$ - bzw.  $T_N$ -Werte betrachtet, die aus den „in phase“  $\chi(T)$ -Kurven, gemessen bei 920 Hz, bestimmt wurden. Hierdurch wurde eine Vergleichbarkeit zwischen MPMS-Messungen und Messungen an der Kappabrücke gewährleistet.

Nach Heber (1976) ist der magnetische Übergang von Spinglas zu ferrimagnetischen, antiferromagnetischem oder superparamagnetischen Verhalten in den  $\chi(T)$ -Kurven durch einen scharfen Peak gekennzeichnet. Dieser Peak ist bei der „out of phase“  $\chi(T)$ -Kurve deutlicher ausgeprägt als bei der „in phase“  $\chi(T)$ -Kurve (vgl. Abb. 5.7 a und b). Daher wurde die Spinglas-Temperatur ( $T_G$ ) mit der „Peak-Methode“ aus den „out of phase“  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt. Die  $T_G$  von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist frequenzabhängig, mit abnehmender Messfrequenz nimmt  $T_G$  ab (z.B. Ishikawa et al., 1985; Lagroix, 2006; Abb. 5.7 b). Daher ist darauf zu achten, bei welcher Messfrequenz die  $\chi(T)$ -Kurven aufgenommen wurden. Im Folgenden werden die  $T_G$  betrachtet, die bei 920 Hz gemessen wurden. Die Frequenzabhängigkeit der  $T_G$  ist vermutlich durch eine magnetische Relaxation hervorgerufen (Lagroix et al., 2004).

Die Blockungs-Temperatur ( $T_B$ ) der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  konnte aus der Frequenzabhängigkeit der  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt werden. Die Frequenzabhängigkeit  $\chi_{\text{fd}}$  definiert sich wie folgt:  $\chi_{\text{fd}} (\%) = 100(\chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{hf}})/\chi_{\text{lf}}$  (z.B. Eyre, 1997; Worm, 1998; Worm & Jackson, 1999), wobei  $\chi_{\text{lf}}$  die  $\chi$ -Werte gemessen bei niedriger Frequenz (in dieser Arbeit bei 9.2 Hz) und  $\chi_{\text{hf}}$  die  $\chi$ -Werte gemessen bei hoher Frequenz (in dieser Arbeit 920 Hz) sind. Mit beginnendem superparamagnetischen Verhalten nimmt nicht nur die Intensität sondern auch die Frequenzabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zu (z.B. Clark, 1997; Worm & Jackson, 1999). Untersuchungen von Worm & Jackson (1999) an natürlichen Proben zeigten, dass die Frequenzabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ein Maximum bei Temperaturen oberhalb  $T_B$  aufweist. In dieser Arbeit wurde die  $T_B$  als diejenige Temperatur angenommen, bei der  $\chi_{\text{fd}}$  ansteigt. Bei der Bestimmung der  $T_B$  von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist allerdings darauf zu achten, dass  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Spinglas-Verhalten auch eine Frequenzabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zeigen, allerdings bei  $T < T_B$  (Abb. 5.7c).

In Tab. 5.4 sind die ermittelten  $T_C$  und  $T_N$  der  $Ilm_{ss}$  unter Anwendung von drei verschiedenen Methoden („Peak-Methode“, „ $1/\chi$ -Methode“, „Grommé-Methode“) aufgelistet, um eine bessere Vergleichbarkeit zu früheren Arbeiten zu gewährleisten. Diese Methoden wurden in Kapitel 3.3.2 näher erläutert. Des Weiteren sind  $T_G$  und  $T_B$  der  $Ilm_{ss}$  aufgelistet.

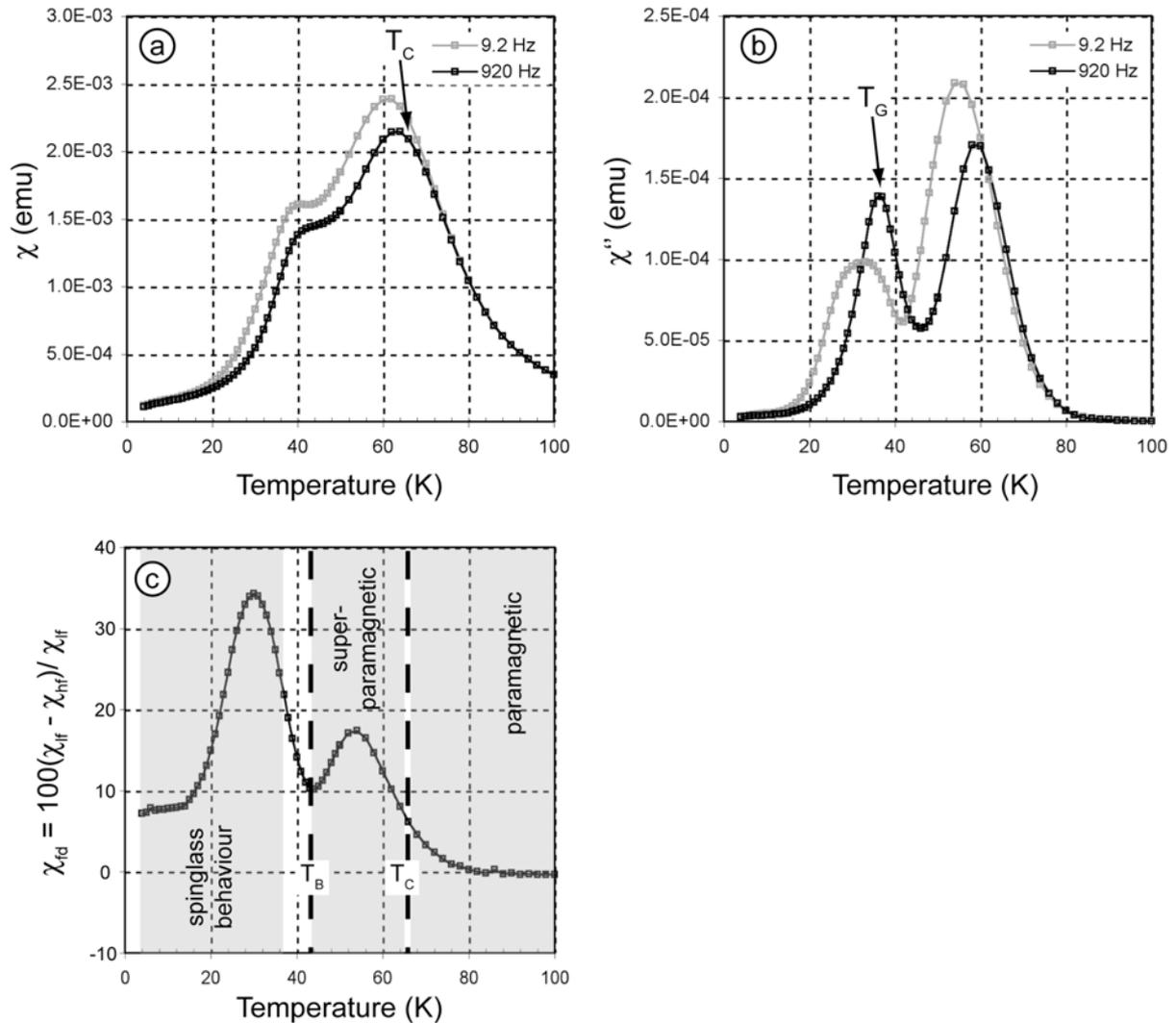


Abbildung 5.7: Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Probe 6F54.5x7.2 ( $Ilm_{ss}$ ;  $X_{ilm} = 0.918$ ), Messungen bei 9.2 Hz - grau, Messung bei 920 Hz - schwarz. (a) „in phase“ Suszeptibilität, (b) „out of phase“ Suszeptibilität, (c) Frequenzabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.

5. Magnetische Untersuchungen an Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti±Al±Mg-O System

Tabelle 5.4: Chemische Zusammensetzung, Modalanteile und magnetische Übergangstemperaturen von synthetischen  $ilm_{95}$ .

Sample ID	phases	space group <sup>e</sup>	$ilm_{95}$ chemistry (p.f.u.) <sup>b</sup>						$X_{lim}^c$ (vol%) <sup>d</sup>	modal prop. $ilm_{95}$	$\chi$ -T curve <sup>f</sup>						$\chi$ -T curve <sup>g</sup>		M-T curve			
			Ti <sup>4+</sup>		Al <sup>3+</sup>		Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>2+</sup>		T <sub>c</sub> /T <sub>N</sub> (K)		1/χ		Grommé		T <sub>B</sub> (K)	T <sub>A</sub> (K)	T <sub>C</sub> (K)	
			mean	σ	mean	σ	mean	σ			mean	σ	heat	cool	heat	cool	heat	cool				9.2 Hz
6F69x1.5	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.724	(4)	0.553	(7)	0.724	(4)	0.724	71	KLY	340	350	340	350	365						
6F72x2.4*	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.764	(3)	0.472	(6)	0.764	(3)	0.764	20	KLY/MPMS	284	285	285	285	285	30	35	260	275	285	
6F67x2.4	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.766	(3)	0.468	(5)	0.766	(3)	0.766	69	KLY	281	282	286	286	286						
6F72x3.4	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.800	(3)	0.401	(6)	0.800	(3)	0.800	20	KLY	230	240	240	242	242						
6F72x4.4	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.824	(4)	0.352	(8)	0.824	(4)	0.824	25	KLY	195	195	195	208	208						
F72(f)6	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.852	(3)	0.296	(7)	0.852	(3)	0.852	14	KLY	164	164	167	173	173						
6F67x8	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.870	(3)	0.261	(7)	0.870	(3)	0.870	129	KLY	129	134	141	141	141						
6F63x8	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.875	(4)	0.250	(8)	0.875	(4)	0.875	65	KLY	130	134	142	142	142						
MF1300-8	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.903	(4)	0.195	(8)	0.903	(4)	0.903	19	KLY	82	84	110	110	110						
6F57x18	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.949	(5)	0.102	(10)	0.949	(5)	0.949	76	KLY/MPMS	40	40	85	85	85				30	40	
6F57x34	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.979	(3)	0.042	(6)	0.979	(3)	0.979	74	KLY/MPMS	50	50	50	85	85						
6IT60x2.4	ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.807	(4)	0.386	(8)	0.807	(4)	0.807	100	KLY/MPMS	246	250	260	260	260	25	35	165	n.m.	n.m.	
6F54.5x7.2	ilm <sub>95</sub>	R-3	0.918	(4)	0.164	(8)	0.918	(4)	0.918	100	KLY/MPMS	66	68	68	92	92	34	37	42	n.m.	n.m.	
6F57x0.75	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.690	(2)	0.620	(4)	0.690	(2)	0.690	50	KLY	393	395	395	407	407						
6F50x1.5	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.767	(2)	0.466	(5)	0.767	(2)	0.767	32	KLY	303	313	303	321	358						
6F50x2.4	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.812	(3)	0.377	(7)	0.812	(3)	0.812	44	KLY/MPMS	230	232	240	240	240	24	34	140	n.m.	n.m.	
6F50x3.4	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.839	(4)	0.321	(6)	0.839	(4)	0.839	53	KLY/MPMS	193	196	204	204	204	n.m.	n.m.	n.m.	153	197	
6F50x4.4	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.867	(6)	0.266	(11)	0.867	(6)	0.867	59	KLY/MPMS	136	138	152	152	152	24	35	52	80	140	
6F47x7	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.914	(3)	0.171	(6)	0.914	(3)	0.914	54	MPMS	65	70	100	100	100	30	35	43	40	65	
6F47x8	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.920	(3)	0.159	(6)	0.920	(3)	0.920	94	MPMS	50	55	85	85	85	35	35	45	25	45	
F42(g)6	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.946	(6)	0.107	(12)	0.946	(6)	0.946	30	MPMS	40	42	85	85	85	-	-	-	30	40	
6F42x34a**	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.997	(3)	0.000	(0)	0.997	(3)	1.003	49	MPMS	56	60	60	95	95	-	-	-	50	50	
6F42x85***	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.934	(3)	0.000	(0)	0.934	(3)	1.066	87	MPMS	52	54	95	95	95	-	-	-	55	55	
3F69x1.25	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.765	(5)	0.471	(10)	0.765	(5)	0.765	59	KLY/MPMS	285	285	300	300	300	25	35	255	280	290	
3F69qe	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.835	(3)	0.330	(6)	0.835	(3)	0.835	52	KLY	180	194	200	200	200						
3F76qe	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.835	(3)	0.330	(7)	0.835	(3)	0.835	15	KLY/MPMS	183	190	196	196	196	25	35	120	140	190	
F63(f)3	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.905	(5)	0.191	(10)	0.905	(5)	0.905	64	KLY/MPMS	60	65	86	86	86	30	35	45	40	60	
F69(x)3	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.918	(5)	0.165	(10)	0.918	(5)	0.918	29	KLY/MPMS	45	45	76	76	76	30	35	-	-	-	
F72(x)3	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.920	(6)	0.159	(12)	0.920	(6)	0.920	14	KLY/MPMS	45	45	77	77	77	30	35	-	-	-	
3F63x30	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.975	(7)	0.050	(14)	0.975	(7)	0.975	34	KLY/MPMS	50	50	60	60	60	-	-	-	-	-	
3IT60IW	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.966	(2)	0.009	(4)	0.966	(2)	0.966	45	KLY/MPMS	60	60	70	70	70	-	-	-	-	-	

Fortsetzung Tabelle 5.4

Sample ID	phases	space group <sup>e</sup>	ilm <sub>95</sub> chemistry (ptu) <sup>b</sup>						modal prop. ilm <sub>95</sub> (vol%) <sup>d</sup>	magn. method <sup>e</sup>	χ''-T curve <sup>f</sup>			χ''-T curve <sup>g</sup>			Z <sub>95</sub>	M <sub>1</sub> -T curve			
			Ti <sup>4+</sup>		Fe <sup>3+</sup>		Fe <sup>2+</sup>				Mg <sup>2+</sup>		T <sub>c</sub> /T <sub>N</sub> (K)			T <sub>c</sub> (K)			T <sub>B</sub> (K)	T <sub>C</sub> (K)	
			mean	σ	mean	σ	mean	σ			mean	σ	peak	heat	cool	heat		cool	heat	cool	heat
3F97a	ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.060 (2)		1.879 (4)	0.060 (2)				0.060	100	KLY	925	936	934						
3F57x0.9	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.761 (6)		0.478 (11)	0.761 (6)				0.761	71	KLY	303	311	308	313	310	330			
3F50x1.25	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.874 (3)		0.253 (6)	0.874 (3)				0.874	55	KLY	132	139	144						
6IT60A2x1.5a	Tmt+ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.733 (2)	0.038 (1)	0.495 (4)	0.733 (2)				0.747	9	KLY	292	312	302?	312?	313	335			
6IT60A2x6a	Tmt+ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.856 (4)	0.037 (1)	0.251 (9)	0.856 (4)				0.872	24	KLY	104	116	121						
6F70M2x1.5	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.740		0.510	0.670	0.070			0.723	44	KLY	308	313	308	313	318	326			
6IT60M2x6a	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.878 (4)		0.244 (9)	0.803 (4)	0.075 (1)			0.868	31	KLY	110	116	124						
6IT60M2x1.5a	ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.764 (3)		0.471 (7)	0.690 (4)	0.075 (1)			0.764	100	KLY	287	305?	306?						
6IT70M1A1x1.5	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.730	0.020	0.520	0.700	0.030			0.731	45	KLY	305	311	308	311	312	323			
6IT70M1A1x6a	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3c	0.856 (5)	0.012 (1)	0.276 (11)	0.823 (6)	0.033 (1)			0.856	79	KLY	132	136	140						
6IT60M1A1x1.5a	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3c	0.746 (3)	0.027 (1)	0.481 (6)	0.710 (3)	0.036 (1)			0.746	92	KLY	293	299?	324						
6IP46M1A1x6a	ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.878 (4)	0.016 (1)	0.229 (8)	0.847 (4)	0.031 (1)			0.881	48	KLY	99	114	116						
3F59.5A5.5x1.25	Tmt+ilm <sub>95</sub> +Pbs <sub>95</sub>	R-3	0.806 (6)	0.026 (0)	0.362 (11)	0.806 (6)				0.817	43	KLY	200	201	209						
3F57.4M10x1.25	Tmt+ilm <sub>95</sub>	R-3	0.854 (2)		0.292 (4)	0.737 (3)	0.117 (1)			0.830	87	KLY	164	166	173						

<sup>a</sup> Raumgruppe bei der Synthesetemperatur (nach Harrison, 2000)

<sup>b</sup> Berechnung der stöchiometrischen Strukturformel auf der Basis von 3 Sauerstoffe und 2 Kationen

<sup>c</sup> X<sub>ilm</sub> = Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>); außer für ilm<sub>95</sub> mit Ti<sup>4+</sup>-Gehalt: Ti<sup>4+</sup>/(Ti<sup>4+</sup>+Fe<sub>tot</sub>)

<sup>d</sup> Volumenanteil des ilm<sub>95</sub> in der Probe bestimmt mit Bildanalysen aus 3 bis 6 BSE-Bildern.

<sup>e</sup> verwendetes Messsystem, KLY: Kappbrücke, MPMS: magnetic property measurement system

<sup>f</sup> T<sub>c</sub>/T<sub>N</sub> von ilm<sub>95</sub> bestimmt aus den Aufheiz- (heat) und Abkühlkurven (cool) der „in phase“ Suszeptibilität nach verschiedenen Methoden

<sup>g</sup> T<sub>c</sub> von ilm<sub>95</sub> bestimmt aus den „out of phase“ χ'(T)-Kurven bei 9.2 und 920 Hz

? abgeschätzte T<sub>c</sub> bzw. T<sub>N</sub> von komplexen χ(T)-Kurven oder von Kurven mit runden Peak

n.m. nicht gemessen (not measured)

<sup>h</sup> Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden bei 100 Hz und 1000 Hz durchgeführt

\*\* ilm<sub>95</sub> mit Ti-Überschuß (Ti<sup>4+</sup> = 0.006 ptu)

\*\*\* ilm<sub>95</sub> mit Ti-Überschuß (Ti<sup>4+</sup> = 0.132 ptu)

#### 5.4 Curie-/ Néel-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti-O System als Funktion von $X_{\text{Ilm}}$ , Synthese-Temperatur und Paragenese

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die  $T_C$  bzw.  $T_N$  (Temperaturbereich zwischen 40 K und 393 K), die aus den Aufheizpfaden der  $\chi(T)$ -Kurven von synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Fe-Ti-O System bestimmt wurden.

Zwischen  $T_C$  bzw.  $T_N$  und  $X_{\text{Ilm}}$  besteht eine negative Korrelation (Nagata & Akimoto, 1956; Ishikawa & Akimoto, 1957; Westcott-Lewis & Parry, 1971; Abb. 5.1 b, Tab. 5.2). In dieser Arbeit wurde für Zusammensetzungen von  $0.69 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  ebenfalls eine negative Korrelation zwischen  $T_C$  und  $X_{\text{Ilm}}$  nachgewiesen (Abb. 5.8). Dabei zeigen die bei 1300 °C synthetisierten  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die im Gleichgewicht mit  $\text{Pbs}_{\text{ss}}$  stehen, eine um bis zu 22 K höhere  $T_C$  als die  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in Paragenese mit  $\text{Tmt}$  (vgl. Proben 6F67x2.4 und 6F50x1.5; Tab. 5.4). Die Unterschiede in den  $T_C$ -Werten bei verschiedenen Paragenesen sind vermutlich auf unterschiedliche Kationfehlstellenkonzentration der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , vergleichbar dem Einfluss der unterschiedlichen Kationfehlstellenkonzentration auf die  $T_C$  bei  $\text{Tmt}$  (Kap. 3.3.3), zurückzuführen.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , die mit  $\text{Tmt}$  koexistieren, besitzen keine bzw. eine geringe Anzahl von Kationfehlstellen,  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Gleichgewicht mit  $\text{Pbs}_{\text{ss}}$  besitzen eine große Anzahl von Kationfehlstellen. Im Intervall von  $0.95 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  ist kein Unterschied in der  $T_N$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in Abhängigkeit ihrer Paragenese festzustellen (Abb. 5.8 b).

Aufgrund der relativ geringen Datendichte der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -führenden Proben, die bei 1100 °C synthetisiert wurden, sind diese nur schwer mit den bei 1300 °C synthetisierten  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -führenden Proben zu vergleichen. Ein relevanter Unterschied (max. Unterschied ist 5 K) in den  $T_C$ - bzw.  $T_N$ -Werten von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist bei den 1300 °C- und 1100 °C-Proben im Zusammensetzungsbereich  $0.69 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  weder bei  $\text{Ilm}_{\text{ss}}+\text{Tmt}$ -Paragenesen noch bei  $\text{Ilm}_{\text{ss}}+\text{Pbs}_{\text{ss}}$ -Paragenesen festzustellen. In Tabelle 5.5 sind 3 Regressionskurven für den Zusammenhang zwischen  $T_C$  bzw.  $T_N$  und  $X_{\text{Ilm}}$ , basierend auf den Daten dieser Arbeit, in Abhängigkeit der Paragenese und der Synthesetemperatur aufgelistet.

Tabelle 5.5: Koeffizienten der Regressionsgleichung für die Korrelation zwischen  $T_C$  (K) bzw.  $T_N$  (K) und  $X_{Ilm}$  von synthetischen  $Ilm_{ss}$  im Fe-Ti-O System. Die  $T_C$  bzw.  $T_N$  wurde aus  $\chi(T)$ -Kurven mit der „Peak-Methode“ bestimmt.

Type	synth. temp. (K)	$X_{Ilm}$ range	number of points	coex. oxide	$T_C = aX_{Ilm} + b$		$X_{Ilm} = uT_C + v$		$R^2$
					a	b	u	v	
1	1373/ 1573	0.72-0.95	16	Tmt	-1456.554	1396.491	-0.000687	0.958764	0.9895
2	1373/ 1573	0.95-1.00	4	Tmt	414.919	-354.443	0.002410	0.854245	0.9751
4	1573	0.69-0.95	10	Pb $S_{ss}$	-1479.438	1425.793	-0.000676	0.963739	0.9929

Im Gegensatz zu Ishikawa & Akimoto (1957) konnte in dieser Arbeit kein signifikanter Unterschied in der  $T_C$  der  $Ilm_{ss}$ , synthetisiert bei verschiedenen Temperaturen in Paragenese mit Tmt, erkannt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass entweder die  $T_C$  der  $Ilm_{ss}$  in Paragenese mit Tmt unabhängig vom  $R\bar{3}c/R\bar{3}$  Phasenübergang ist oder die Hochtemperaturstruktur der  $Ilm_{ss}$  nicht abschreckbar ist (vgl. Lawson et al., 1981; Nord & Lawson, 1989; Brown et al., 1993).

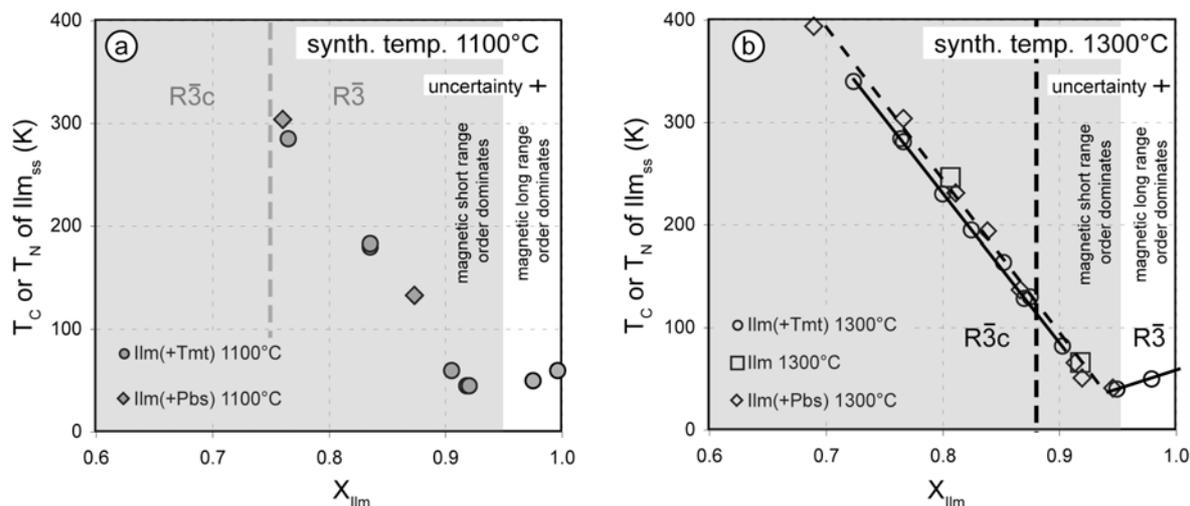


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der  $T_C$  bzw.  $T_N$  von  $X_{Ilm}$  für  $Ilm_{ss}$ , synthetisiert bei 1100 °C (a) und 1300 °C (b). Die  $T_C$  bzw.  $T_N$  wurde aus den Aufheizkurven der  $\chi(T)$ -Messungen mit der „Peak-Methode“ bestimmt. Durchgezogene Linien: lineare Regression für  $Ilm_{ss}$ +Tmt-Paragenesen, gestrichelte Linie: lineare Regression für  $Ilm_{ss}$ +Pb $S_{ss}$ -Paragenesen. Die Gleichungen der Regressionskurven sind in Tab. 5.5 angegeben.

Ein besonderes Merkmal der Abhängigkeit der  $T_C$  bzw.  $T_N$  von  $X_{Ilm}$  ist die Unstetigkeitsstelle bei  $X_{Ilm} = 0.95$ .  $Ilm_{ss}$  mit dieser Zusammensetzung weisen die

niedrigste  $T_N$ , von 40 K, auf. Im Zusammensetzungsbereich von  $0.95 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  nimmt die  $T_N$  mit steigendem  $X_{\text{Ilm}}$  auf 60 K zu. Shirane et al. (1959) erklärten ein solches magnetisches Verhalten mit unterschiedlicher Dominanz von magnetischer Nah- und Fernordnung im  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ . Im Zusammensetzungsbereich  $X_{\text{Ilm}} > 0.95$  dominiert die antiferromagnetische Struktur des  $\text{FeTiO}_3$  (Abb. 5.2-9). Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen sind auf alternierenden Lagen angeordnet. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen einer Lage sind parallel zueinander ausgerichtet und zur nächsten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen Lage antiferromagnetisch gekoppelt. Die Struktur besitzt eine antiferromagnetische Fernordnung. Steigt der Gehalt an  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, beeinflussen dieser aufgrund der starken  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -Wechselwirkung die magnetischen Momente der benachbarten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen. Die von den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen magnetisch beeinflussten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen interagieren magnetisch nicht mehr mit den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen der antiferromagnetischen  $\text{FeTiO}_3$  Struktur (z.B. Abb. 5.2-6 und 5.2-7). Hierdurch kommt es zur Verringerung der magnetischen Energie des Systems und dadurch zur Abnahme der  $T_N$  (Shirane et al., 1959). Mit weiterer Zunahme des Gehalts von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist ab  $X_{\text{Ilm}} = 0.88$  ein Punkt erreicht, bei dem die magnetische Nahordnung (Ausbildung von ferrimagnetischen Clustern) das System dominiert (Shirane et al., 1959). Für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} < 0.88$  steigt die  $T_C$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit steigendem  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt. In dieser Arbeit können, wie oben beschrieben, zwei Zusammensetzungsbereiche voneinander abgegrenzt werden, deren magnetischen Eigenschaften in Anlehnung an Shirane et al. (1959) folgendermaßen interpretiert werden könnten: (1)  $0.95 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$ , die antiferromagnetische Fernordnung dominiert gegenüber der ferrimagnetischen Nahordnung, die  $T_N$  steigt mit zunehmendem Ti-Gehalt und (2)  $X_{\text{Ilm}} < 0.95$ , die ferrimagnetische Nahordnung dominiert gegenüber der antiferromagnetischen Fernordnung, die  $T_C$  steigt mit abnehmendem Ti-Gehalt (Abb. 5.8). Dies stimmt mit den Ergebnissen von Ishikawa & Akimoto (1957, 1958), die für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.95$  antiferromagnetisches und für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.45 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  ferrimagnetisches Verhalten erkannten, überein.

### 5.5 Spinglas-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti-O System als Funktion von $X_{\text{Ilm}}$ , Synthese-Temperatur und Paragenese

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Spinglas-Temperatur ( $T_G$ ) von synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Fe-Ti-O System, die aus den „out of phase“  $\chi(T)$ -Kurven, gemessen bei 9.2 Hz und 920 Hz, bestimmt wurden.

In bisherigen Arbeiten wurde die  $T_G$  von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  an Einkristallen (z.B. Ishikawa et al., 1985) oder einphasigen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  definierter Zusammensetzungen ( $X_{\text{Ilm}} = 0.7, 0.8, 0.9$ , z.B. Lagroix, 2006) untersucht (Abb. 5.9 a). Aufgrund der geringen Datenzahl war die Spinglas-Temperatur von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  bisher jedoch nur unsicher definiert.

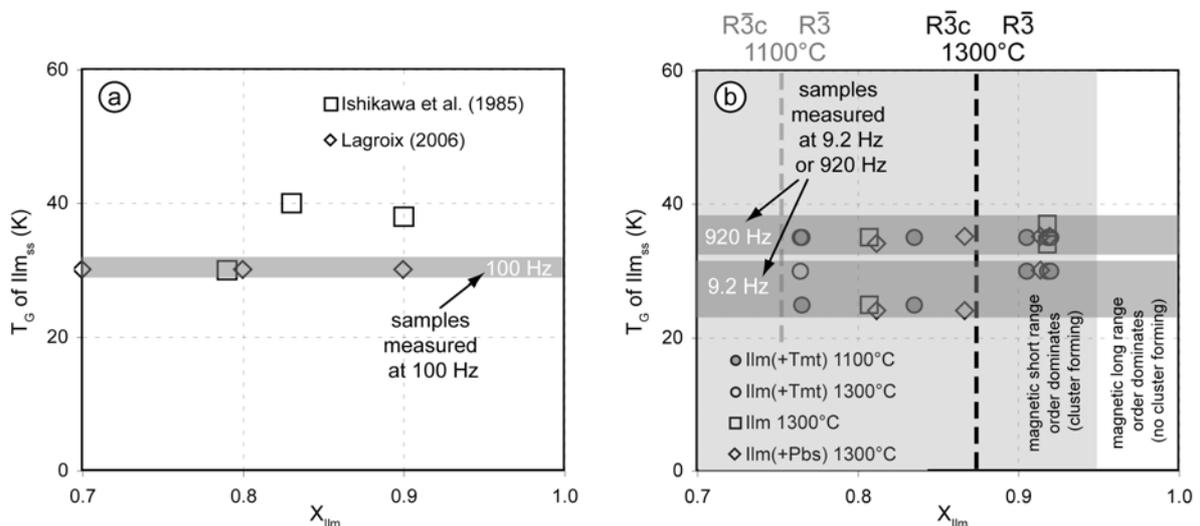


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der  $T_G$  von  $X_{\text{Ilm}}$  synthetischer  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ ; (a)  $T_G$ , bestimmt aus  $\chi(T)$ -Kurven, aufgenommen bei 100 Hz (Lagroix, 2006), bei Ishikawa et al. (1985) fehlen Angaben zur Messfrequenz; (b)  $T_G$ , bestimmt aus eigenen  $\chi(T)$ -Kurven, aufgenommen bei 9.2 Hz und 920 Hz, Ungenauigkeit von  $T_G$  und  $X_{\text{Ilm}}$  liegt in der Größenordnung der Symbole.

Im Zusammensetzungsbereich  $0.75 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  zeigen die  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  unabhängig von ihrem Chemismus innerhalb der Unsicherheit konstante  $T_G$  (36 bis 40 K) (Abb. 5.9 b). Außerdem sind keine Unterschiede als Funktion der Synthesetemperatur und der Paragenese festzustellen. Für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$  konnte in den „out of phase“  $\chi(T)$ -Kurven kein Peak beobachtet werden, der dem Spinglas-Übergang zugeordnet werden kann. Lediglich ein Anstieg der „out of phase“ Suszeptibilitätswerte mit fallender Temperatur unterhalb von 15 K ist zu verzeichnen.

Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass unterhalb von 4 K (minimale Messtemperatur)  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$  durchaus ein Spinglas-Verhalten besitzen können.

Eine typische Frequenzabhängigkeit der  $T_G$ , wie sie z.B. von Ishikawa et al. (1985) beschrieben wurde, konnte bei den  $\chi(T)$ -Messungen ebenfalls nachgewiesen werden. Die  $T_G$ , die aus den  $\chi(T)$ -Kurven, gemessen bei 9.2 Hz, bestimmt wurden sind um bis zu 10 K niedriger als die  $T_G$  bestimmt aus den  $\chi(T)$ -Kurven, gemessen bei 920 Hz (Abb. 5.9 b).

### 5.6 Blockungs-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen im Fe-Ti-O System als Funktion von $X_{\text{Ilm}}$ , Synthese-Temperatur und Paragenese

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Blockungs-Temperatur ( $T_B$ ) von synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Fe-Ti-O System, die aus den  $\chi_{\text{fd}}(T)$ -Kurven bestimmt wurden.

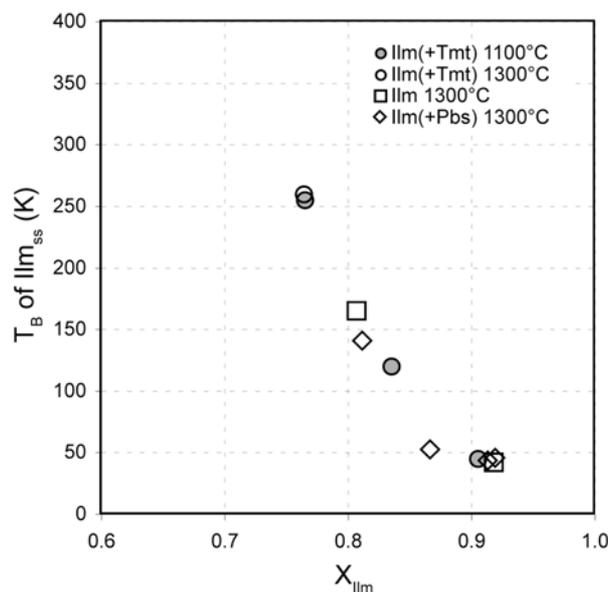


Abbildung 5.10: Blockungs-Temperatur synthetischer  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in Abhängigkeit des  $X_{\text{Ilm}}$ , getrennt nach Synthesetemperatur und Paragenese.

Die  $T_B$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  fällt mit zunehmendem Ti-Gehalt im Zusammensetzungsbereich  $0.76 < X_{\text{Ilm}} < 0.86$  nahezu linear von 260 K auf 52 K ab (Abb. 5.10). Für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.86 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  liegt die  $T_B$  zwischen 42 K und 52 K. Es ist keine Abhängigkeit

der  $T_B$  von der Synthesetemperatur oder von der Paragenese festzustellen. Für  $Ilm_{ss}$  mit  $X_{Ilm} > 0.92$  konnte in den  $\chi_{fd}(T)$ -Kurven kein eindeutiger Hinweis auf superparamagnetisches Verhalten festgestellt werden. Lediglich ein leichter Anstieg der  $\chi_{fd}$ -Werte mit fallender Temperatur unterhalb von 30 K ist zu verzeichnen.

## 5.7 Temperaturabhängigkeit der remanenten Magnetisierung

### 5.7.1 Temperaturabhängige remanente Magnetisierung von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen mit verschiedenem $X_{Ilm}$

In diesem Abschnitt werden die SIRM-Kurven (engl. saturation isothermal remanent magnetization) für  $Ilm_{ss}$  der Zusammensetzung  $0.76 < X_{Ilm} < 1.0$  beschrieben. Die SIRM ist eine besondere Form der remanenten Magnetisierung, die bei einem Material auftritt, das bei einer bestimmten Temperatur einem so starken Magnetfeld ausgesetzt wird, dass das Material vollständig magnetisch gesättigt wird, d.h. die Magnetisierung des Materials mit zunehmender Stärke des äußeren Magnetfeldes sich nicht mehr ändert. Die Messungen wurden mit einem MPMS-Gerät (engl. magnetic property measurement system) durchgeführt. Die  $Ilm_{ss}$ -führenden Proben wurden im Nullfeld (ohne äußeres magnetisches Feld) abgekühlt und bei einer Temperatur von 4 K mit einem Feld von 5 T gesättigt. Die remanente Magnetisierung wurde im Temperaturintervall von 5 bis 300 K in 2, 5 oder 10 K-Schritten bestimmt.

Nahezu alle  $M_r(T)$ -Kurven von  $Ilm_{ss}$  nehmen mit steigender Temperatur hyperbelförmig ab (Abb. 5.11 a und b). Die Temperatur, bei der  $M_r = 0$  ist, nimmt mit abnehmendem Ti-Gehalt der  $Ilm_{ss}$  zu (vgl. Abb. 5.11 a und b). Die  $M_r(T)$ -Kurven von Proben, in denen  $Ilm_{ss}$  in Paragenese mit  $Tmt$  auftritt, sind je nach Volumenanteil des  $Tmt$  von dem stärker magnetischen  $Tmt$  geprägt. Überwiegt der Anteil des  $Ilm_{ss}$  in der Probe, so ist die  $M_r(T)$ -Kurve von der magnetischen Signatur des  $Ilm_{ss}$  geprägt (Abb. 5.11 c), überwiegt der  $Tmt$ -Anteil in der Probe, so ist die Probe durch die  $Tmt$ -Signatur geprägt (Abb. 5.11 d). Letztere zeigen einen  $M_r(T)$ -Kurvenverlauf, wie die von Néel (1948) für Ferrite definierte P oder L-Typ-Formen.

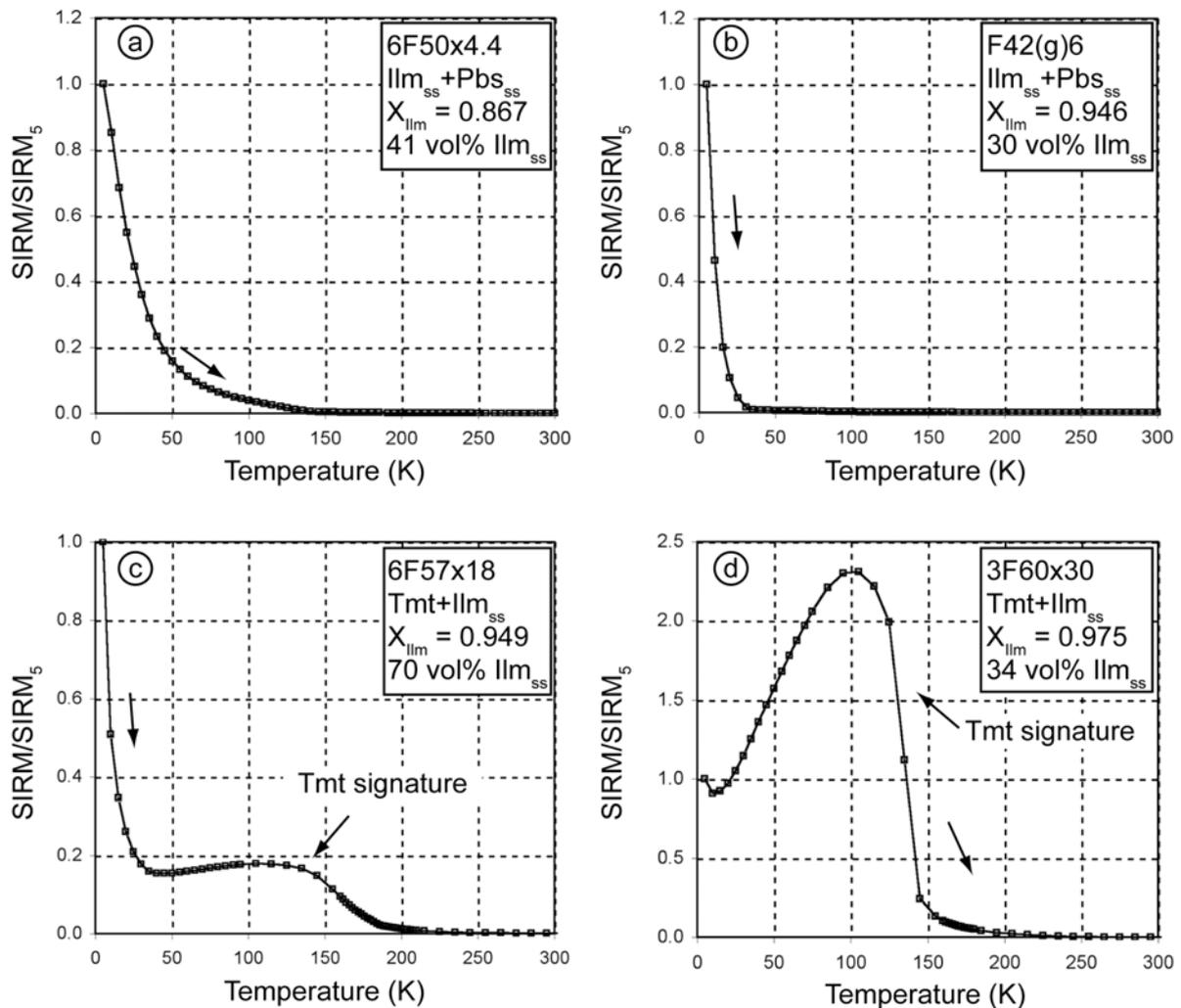


Abbildung 5.11: SIRM gegenüber der Temperatur für Ilm<sub>ss</sub>-führende Proben,  $X_{ilm}$  nimmt von (a) nach (d) zu. Die chemische Zusammensetzung der Tmt kann Tabelle 3.2 entnommen werden.

### 5.7.2 Bestimmung von magnetischen Übergangstemperaturen aus $M_r(T)$ -Kurven

Aus den  $M_r(T)$ -Kurven der Ilm<sub>ss</sub> führenden Proben wurden die Blockungstemperatur ( $T_B$ ) und die Curie- ( $T_C$ ) bzw. Néel-Temperatur ( $T_N$ ) der Ilm<sub>ss</sub> bestimmt und mit den Temperaturen, die aus den  $\chi(T)$ -Kurven bestimmt wurden, verglichen.

Der  $M_r$ -Wert von paramagnetischen Materialien ist gleich Null (z.B. Dunlop & Özdemir, 1997). Somit wurde  $T_C$  bzw.  $T_N$  als die Temperatur bestimmt, bei der der  $M_r$ -Wert mit steigender Temperatur auf den Wert Null abgenommen hat

(Abb. 5.12 b). Die  $T_C$ - bzw.  $T_N$ -Werte aus den  $M_r(T)$ -Kurven weichen von denen aus den  $\chi(T)$ -Kurven um maximal 7 K ab. Da die Schrittweite bei den  $\chi(T)$ -Messungen bzw. den SIRM-Messungen teilweise 5 K betrug, muss hier ein Fehler von mindestens  $\pm 5$  K angenommen werden.

Für die Bestimmung der  $T_B$  aus den  $M_r(T)$ -Kurven wurde die „Grommé-Methode“ verwendet. Der Schnittpunkt von zwei Tangenten, die eine wird am Untergrund, die andere am Hyperbelast der  $M_r(T)$ -Kurve angelegt, projiziert auf die Temperaturachse wurde als  $T_B$  definiert (z.B. Dunlop & Özdemir, 1997). Die  $T_B$ -Werte bestimmt aus  $M_r(T)$ -Kurven differieren um bis zu 15 K von den  $T_B$ -Werten bestimmt aus  $\chi_{fd}(T)$ -Kurven. Der Grund hierfür ist bisher nicht bekannt. Im Folgenden werden die  $T_B$ -Werte, die aus den  $\chi_{fd}(T)$ -Kurven bestimmt wurden, zu weiteren Diskussionen herangezogen, da diese, wie bereits erwähnt, das erste Einsetzen von superparamagnetischen Verhalten anzeigen. Die Werte für  $T_B$  und  $T_C$  bzw.  $T_N$  für  $Ilm_{ss}$ , die aus den  $M_r(T)$ -Kurven bestimmt wurden, sind in Tabelle 5.4 enthalten.

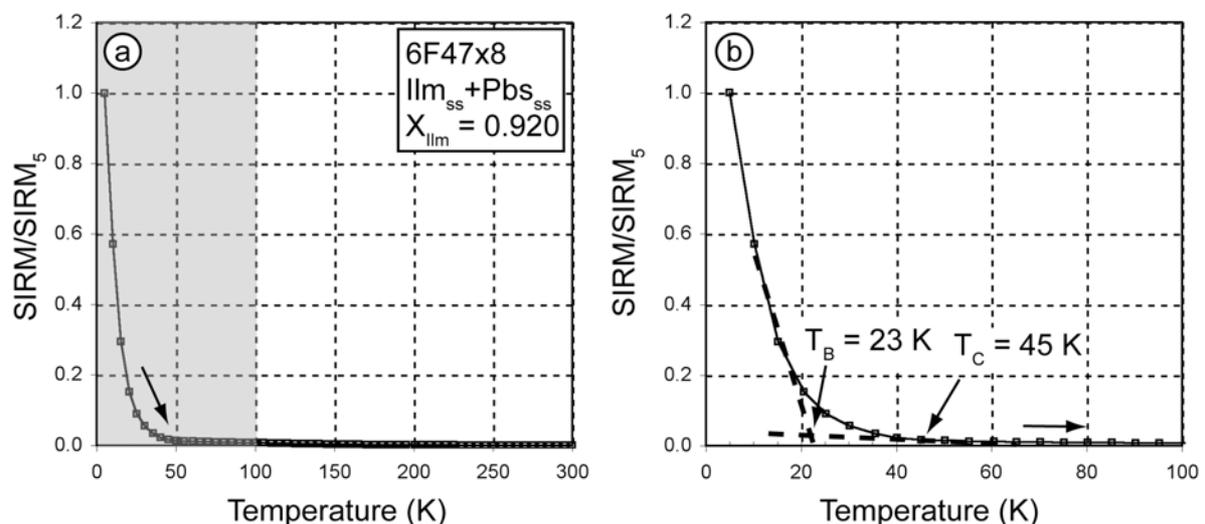


Abbildung 5.12: Bestimmung der Blockungs-Temperatur und Curie- bzw. Néel-Temperatur von  $Ilm_{ss}$  aus SIRM-Kurven. Grauer Bereich in (a) ist in (b) vergrößert dargestellt.

### 5.8 Vergleich der magnetischen Übergangstemperaturen von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen, bestimmt in dieser Arbeit, mit Literaturdaten

Die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  sind von deren Chemismus abhängig. Nagata & Akimoto (1956) waren die Ersten, die eine negative Korrelation zwischen der  $T_C$  bzw.  $T_N$  und  $X_{\text{Ilm}}$  nachweisen konnten (Abb. 5.1 b). Die aus den hier vorgestellten  $\chi(T)$ -Kurven mit der „Peak-Methode“ bestimmten  $T_C$ -Werte zeigen für Zusammensetzungen von  $0.76 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  ebenfalls einen negativen linearen Trend. Im Vergleich zu den Daten von Ishikawa & Akimoto (1957) sind die  $T_C$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  dieser Arbeit um bis zu 60 K niedriger, stimmen jedoch mit den Daten von Nagata & Akimoto (1956) und Ishikawa (1958) gut überein (vgl. Abb. 5.1 b). Die Abweichungen von den  $T_C$ -Daten von Ishikawa & Akimoto (1957) sind vermutlich auf die chemische Charakterisierung der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  zurückzuführen. Während in dieser Arbeit der Chemismus der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit einer Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt wurde, bestimmten Ishikawa & Akimoto (1957) den  $X_{\text{Ilm}}$  mit Röntgendiffraktionsdaten. Als Grundlage diente eine fälschlicherweise lineare angenommene Korrelation zwischen dem Volumen der Elementarzelle und  $X_{\text{Ilm}}$  (Brown et al., 1993).  $X_{\text{Ilm}}$  wurde somit von Ishikawa & Akimoto (1957) bei ihren Proben um bis zu 7 mol% unterschätzt (Nord & Lawson, 1989). Auch chemische Inhomogenitäten der einphasigen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  oder das Vorhandensein weiterer Mineralphasen (z.B.  $\text{Tmt}$ ,  $\text{Pbs}_{\text{ss}}$ ) mit geringen Volumenanteilen ( $< 5 \text{ Vol}\%$ ) sind von Ishikawa & Akimoto (1957) mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie eventuell nicht erkannt worden. In beiden Fällen kann es aber zu einer Abweichung vom Pauschalchemismus des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  kommen, der wiederum die  $T_C$  bzw.  $T_N$  des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  direkt beeinflusst.

Ein markanter Unterschied zwischen den  $T_C$ -Daten dieser Arbeit und den Daten von Nagata & Akimoto (1956), Ishikawa & Akimoto (1957) und Ishikawa (1958) besteht in der Unstetigkeit der  $T_C$  bei  $X_{\text{Ilm}} = 0.95$ . Die in dieser Arbeit vorgestellten Daten zeigen für  $X_{\text{Ilm}} > 0.95$  einen Anstieg in der  $T_N$  mit zunehmendem Ti-Gehalt. Eine solche Abhängigkeit wurde bisher nur von Ishikawa et al. (1985) beobachtet und von Shirane et al. (1959) theoretisch abgeleitet. Nach Shirane et al. (1959) beeinflusst die Zunahme des  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalts in  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.88$  die magnetischen Interaktionen

zwischen den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  und damit verbunden die  $T_N$  (siehe auch Kap. 5.4). Die minimale  $T_N$  dieser Arbeit beträgt 40 K für einen  $X_{\text{Ilm}} = 0.95$ . Im Vergleich zu den Daten von Ishikawa et al. (1985) für einen Zusammensetzungsbereich von  $0.95 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  zeigen die in dieser Arbeit synthetisierten  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  eine um bis zu 10 K niedrigere  $T_N$ . Für das Endglied Ilmenit ist eine gute Übereinstimmung der  $T_N$  mit den Literaturdaten festzustellen.

Die Blockungs-Temperatur ( $T_B$ ) der polykristallinen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist im Zusammensetzungsbereich  $0.76 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  nahezu mit der von Ishikawa et al. (1985) an Einkristallen bestimmten  $T_B$  identisch (Abb. 5.13 a). Für  $0.81 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  ergänzen die  $T_B$ -Daten dieser Arbeit die Literaturdaten, da in diesem Zusammensetzungsbereich bisher keine Messdaten vorhanden waren (vgl. Ishikawa et al., 1985). In dieser Arbeit konnte für  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$  kein superparamagnetisches Verhalten der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , wie es von Ishikawa et al. (1985) beschrieben wurde, nachgewiesen werden. In diesem chemischen Zusammensetzungsbereich kommt es vermutlich nicht zur Ausbildung von magnetischen Clustern (Shirane et al., 1959), die oberhalb der  $T_G$  zu einem superparamagnetischen Verhalten führen könnten (Heber, 1976). Genauere Untersuchungen mit Hilfe von Hysteresemessungen könnten hier Aufschluss geben.

Im Zusammensetzungsbereich von  $0.76 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  zeigen die  $T_G$  der in dieser Arbeit synthetisierten  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Ishikawa et al. (1985) und Lagroix (2006). Ein Spinglas-Verhalten für  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$ , wie es von Ishikawa et al. (1985) beschrieben wurde, konnte nicht nachgewiesen werden (Abb. 5.13 a). Ein Spinglas-Übergang unterhalb von 4 K (minimale Messtemperatur) ist allerdings nicht auszuschließen.

In Abbildung 5.13 c wird ein magnetisches Phasendiagramm, beruhend auf den in dieser Arbeit bestimmten magnetischen Übergängen im Tieftemperaturbereich, für Ti-reiche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  vorgeschlagen. Es ist wichtig anzumerken, dass die magnetischen Messungen an polykristallinen, chemisch sehr gut definierten Proben, die bei verschiedenen Temperaturen synthetisiert wurden und in denen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit verschiedenen Mineralphasen ( $T_{\text{mt}}$  oder  $P_{\text{bs}_{\text{ss}}}$ ) in Paragenese stand, bei einer

Messfrequenz von 920 Hz durchgeführt wurden.

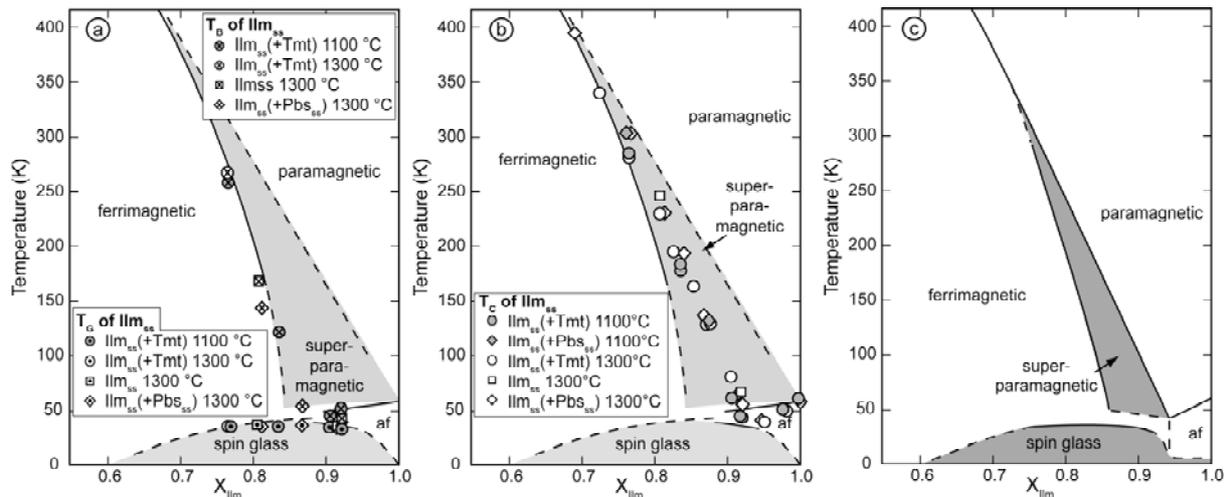


Abbildung 5.13: Magnetisches Phasendiagramm verändert nach Ishikawa et al. (1985).  $T_G$ , bestimmt aus „out of phase“  $\chi(T)$  bei 920 Hz und  $T_B$ , bestimmt aus  $\chi_{fd}(T)$ -Kurven (a),  $T_C$ , bestimmt aus „in phase“  $\chi(T)$ -Kurven (b) synthetischer, polykristalliner  $ilm_{ss}$ , synthetisiert bei verschiedenen Temperaturen. (c) Aus den Daten dieser Arbeit abgeleitetes magnetisches Phasendiagramm.

### 5.9 Einfluss von Al und Mg auf die Curie-Temperatur von Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen

Neben  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Ti^{4+}$  können natürlichen  $ilm_{ss}$  geringe Gehalte von  $Mg^{2+}$  und  $Al^{3+}$  aufweisen. Der maximale  $Al_2O_3$ -Gehalt von natürliche  $ilm_{ss}$  in basaltischen Gesteinen liegt bei 3 Gew% (Ngounouno et al., 2000) der maximale  $MgO$ -Gehalt bei 10 Gew% (Fodor & Galar, 1997). Der Einbau dieser Atome in die Kristallstruktur der  $ilm_{ss}$  hat direkten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere auf die  $T_C$  bzw.  $T_N$ . Generell hat der Einbau von diamagnetischen Kationen in die Kristallstruktur von Fe-Ti-Oxiden eine Erniedrigung der  $T_C$  zur Folge (z.B. Richards et al., 1973; O'Donovan & O'Reilly, 1977, Özdemir & O'Reilly, 1978). Trotz gründlichen Literaturrecherchen konnten bisher keine Daten über den Einflusses von Al und/ oder Mg auf die  $T_C$  bzw.  $T_N$  von  $ilm_{ss}$ . gefunden werden.

Die Strukturformel von Al- und/ oder Mg-haltigen  $ilm_{ss}$  ist:  $Fe_{x-u}^{2+}Fe_{2-2x-v}^{3+}Mg_uAl_vTi_xO_3$ . Der Ti-Gehalt der in dieser Arbeit synthetisierten  $ilm_{ss}$  variiert zwischen 0,73 und 0,88 pfu. Der Al-Gehalt ist mit einem Maximalwert von 0,04 pfu deutlich niedriger als der maximale Mg-Gehalt mit 0,10 pfu (Tab. 5.6, Abb. 5.14 c und d).

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die  $T_C$  bzw.  $T_N$ , die aus den Aufheizpfaden der  $\chi(T)$ -Kurven von synthetischen Al- und/ oder Mg-haltigen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit der „Peak-Methode“ bestimmt wurden (Kap. 3.3.2).

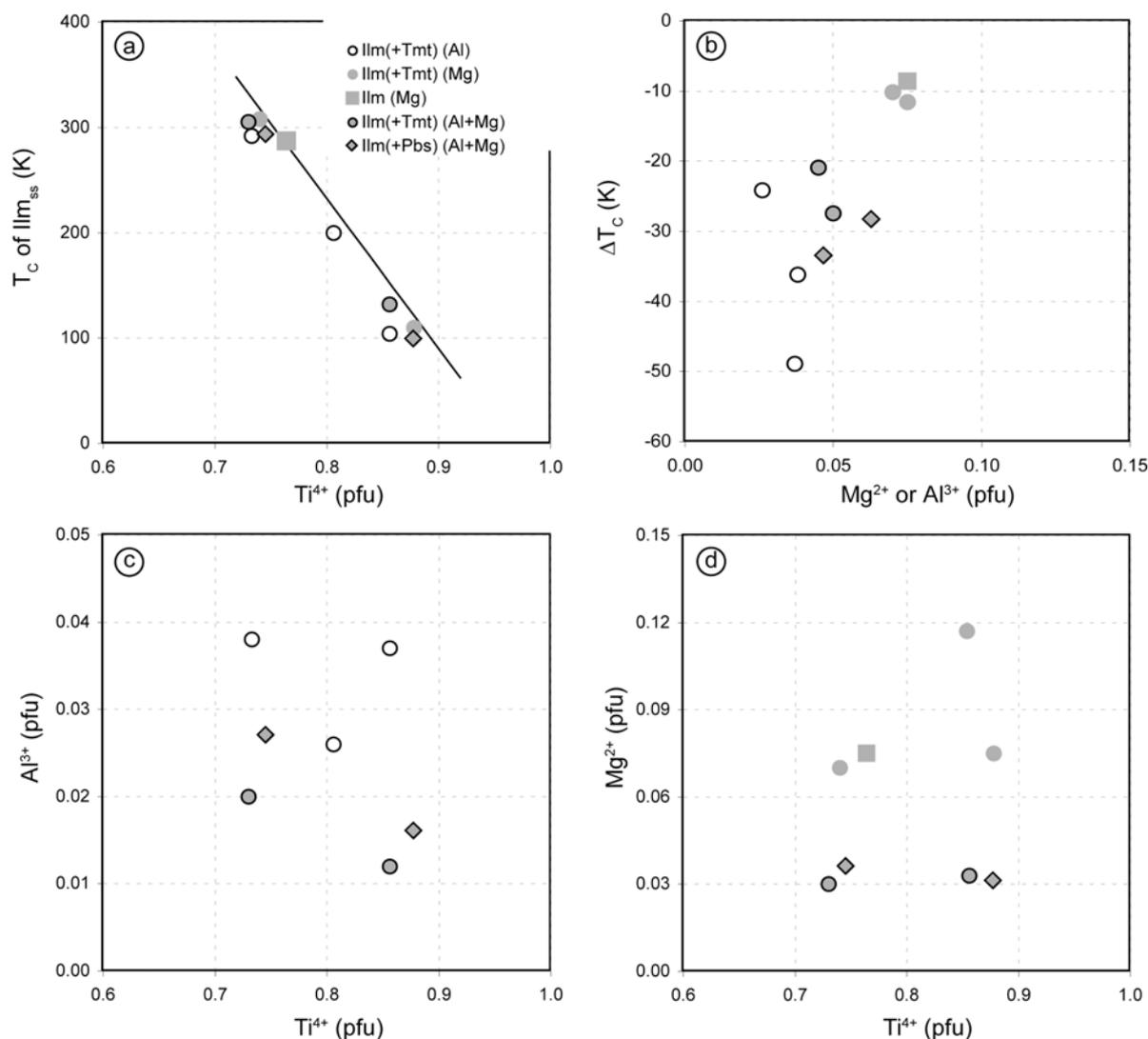


Abbildung 5.14: (a) Einfluss von Al und/ oder Mg auf die  $T_C$  von synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ . Linie in (a) ist die Regressionsgerade der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Fe-Ti-O System, koexistierend mit Tmt, synthetisiert bei 1300 °C (Tab. 5.6). (b) Variation von  $\Delta T_C$  gegenüber dem Al- und Mg-Gehalt von  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ ,  $\Delta T_C = T_C$  (Fe-Ti-O System) -  $T_C$  (Fe-Ti±Al±Mg-O System) für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit demselben Ti-Gehalt. (c) Al<sup>3+</sup> gegen Ti-Gehalte. (d) Mg<sup>2+</sup> gegen Ti-Gehalte.

Abbildung 5.14 a zeigt, dass die  $T_C$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Einbau von Al und/ oder Mg im Vergleich zu den  $T_C$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Fe-Ti-O System bei gleichen Ti-Gehalten abnehmen. Dabei zeigt der Einbau von Al in  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  eine stärkere Erniedrigung der  $T_C$  (um bis zu 49 K bei einem Al-Gehalt von 0.04 pfu) als der Einbau von Mg (um

maximal 11 K bei Mg-Gehalt von 0.08 pfu) (Abb. 5.14 b). Die Substitution von Fe<sup>3+</sup> durch Al<sup>3+</sup> reduziert die stärkere magnetische Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>-Interaktion (AA-Interaktion), wogegen die Substitution von Fe<sup>2+</sup> durch Mg<sup>2+</sup> die schwächere Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Interaktion (BB-Interaktion) verringert.

Ilm<sub>ss</sub>, die Al und Mg-haltig sind, zeigen T<sub>C</sub> bzw. T<sub>N</sub>, die geringer sind als die T<sub>C</sub> bzw. T<sub>N</sub> der Mg-haltigen Ilm<sub>ss</sub> aber höher als jene der Al-führenden Ilm<sub>ss</sub> (Abb. 5.14 b). Aufgrund der geringen Datenzahl konnte für die Al- und Mg-führenden Ilm<sub>ss</sub> nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob der Einbau von Al **und** Mg einen additiven Effekt auf die T<sub>C</sub> der Ilm<sub>ss</sub> hat.

### 5.10 Zusammenfassung und Ausblick

Auf der Basis der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse im Fe-Ti-O System konnte gezeigt werden, dass für Ilm<sub>ss</sub> der Zusammensetzung  $0.69 < X_{\text{Ilm}} < 0.95$  eine gut definierte inverse Korrelation zwischen T<sub>C</sub> und X<sub>Ilm</sub> besteht. In Abhängigkeit von der koexistierenden Mineralphase wurden in diesem Zusammensetzungsbereich geringe Unterschiede in den T<sub>C</sub> für den gleichen X<sub>Ilm</sub> festgestellt. Ilm<sub>ss</sub> in Paragenese mit Pbs<sub>ss</sub> zeigen eine um bis zu 22 K höhere T<sub>C</sub> als Ilm<sub>ss</sub> in Paragenese mit Tmt. Eine signifikante Abhängigkeit der T<sub>C</sub> von der Synthesetemperatur, wie sie von Ishikawa & Akimoto (1957) für einphasige Ilm<sub>ss</sub> beschrieben wurde, konnte nicht festgestellt werden. Es ist nahe liegend, dass entweder die T<sub>C</sub> der Ilm<sub>ss</sub> unabhängig vom  $R\bar{3}c/R\bar{3}$  Phasenübergang ist oder die  $R\bar{3}c$  Struktur von Ti-reichen Ilm<sub>ss</sub>, wie es Lawson et al. (1981), Nord & Lawson (1989) und Brown et al. (1993) beschreiben, nicht abschreckbar ist. Ab X<sub>Ilm</sub> > 0.95 ist die T<sub>N</sub> der Ilm<sub>ss</sub> von der Paragenese und der Synthesetemperatur unabhängig. Die T<sub>N</sub> steigt mit zunehmendem Ti-Gehalt der Ilm<sub>ss</sub> von 40 auf 60 K. Markant für die T<sub>C</sub>/ T<sub>N</sub> vs. X<sub>Ilm</sub> Abhängigkeit ist eine Unstetigkeit bei X<sub>Ilm</sub> = 0.95. Unabhängig von der Paragenese weisen Ilm<sub>ss</sub> mit dieser Zusammensetzung die niedrigste T<sub>C</sub> auf.

Die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der Ilm<sub>ss</sub> bei tiefen Temperaturen wurde in diesem Kapitel besonders berücksichtigt. Ishikawa et al. (1985) stellten anhand von magnetischen Untersuchungen und mit Hilfe von

Neutronenbeugung ein magnetisches Phasendiagramm für Ti-reiche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  vor. Dieses Phasendiagramm wurde mit den Ergebnissen dieser Arbeit z.T. bestätigt, ergänzt und auch modifiziert. Insbesondere die Bestimmung des Spinglas-Verhaltens und des superparamagnetischen Verhaltens der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  im Zusammensetzungsbereich zwischen  $0.75 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  konnte sehr detailliert herausgearbeitet werden. Diese magnetischen Übergangstemperaturen wurden aus der Temperaturabhängigkeit der „out of phase“ Suszeptibilität ( $T_G$ ) und der Frequenzabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ( $T_B$ ) bestimmt.

Die  $T_G$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist für einen Zusammensetzungsbereich von  $0.75 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  unabhängig vom Chemismus der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , der Synthesetemperatur und der Paragenese. Einzig eine Abhängigkeit der  $T_G$  von der Messfrequenz konnte festgestellt werden. Für Messungen bei 9.2 Hz lagen die  $T_G$ -Werte zwischen 25 und 30 K, für Messungen bei 920 Hz zwischen 36 und 40 K. Für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$  konnte keine  $T_G$  bestimmt werden. Es ist unsicher, ob  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit dieser Zusammensetzung kein Spinglas-Verhalten aufweisen oder ob dieses Verhalten erst unterhalb von 4 K (minimale Messtemperatur) auftritt.

Für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.76 < X_{\text{Ilm}} < 0.86$  fällt die  $T_B$  mit zunehmendem Ti-Gehalt nahezu linear von 260 K auf 52 K ab.  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.86 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  zeigen  $T_B$ -Werte die zwischen 42 K und 52 K liegen. Für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $X_{\text{Ilm}} > 0.92$  konnte kein superparamagnetisches Verhalten nachgewiesen werden.

Shirane et al. (1959) entwickelten ein Modell, das die abnehmende  $T_N$  mit abnehmendem Ti-Gehalt für Ti-reiche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  erklärt. Sie gehen davon aus, dass sich bei Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  durch magnetische Interaktionen der Fe-Ionen keine magnetischen Cluster ausbilden können. Eine solche Clusterbildung wäre allerdings Voraussetzung für das Auftreten von Spinglas- und superparamagnetischen Verhalten (Heber, 1976). Die Ergebnisse dieser Arbeit scheinen dieses Modell zu bestätigen, da  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  der Zusammensetzung  $0.92 < X_{\text{Ilm}} < 1.0$  kein Spinglas- und superparamagnetisches Verhalten zeigen. Die Unsicherheiten, die mit den Daten dieser Arbeit noch verbunden sind, sollten durch weitere Untersuchungen, vorzugsweise Hysteresemessungen, ausgeräumt werden.

In dieser Arbeit wurde erstmals der Einfluss von Al und/ oder Mg auf die  $T_C$  von synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit Ti-Gehalten von 0.73 pfu bis 0.88 pfu untersucht. Der Einbau der diamagnetischen Ionen  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  in die  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ -Kristallstruktur bewirkt, wie zu erwarten war, eine Abnahme der  $T_C$ . Ein Modell zur Berechnung der  $T_C$  von Al- und/ oder Mg-führenden  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  konnte aufgrund der geringen Datenmenge nicht erstellt werden. Weiterführende Untersuchungen an Al- und/ oder Mg-haltigen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit definierten Ti-Gehalten (Ti = 0.7, 0.8 und 0.9 pfu) und verschiedenen Al- und/ oder Mg-Gehalten (0.0, 0.05, 0.1, 0.15 und 0.2 pfu) könnten klären, ob der Einbau von Al und Mg einen additiven Effekt auf die  $T_C$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  besitzt.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die magnetischen Eigenschaften, insbesondere die magnetischen Übergangstemperaturen (z.B. Curie-Temperatur -  $T_C$ ; Néel-Temperatur -  $T_N$ ; Spinglas-Temperatur -  $T_G$ ; Blockungs-Temperatur -  $T_B$ ), von synthetischen Titanomagnetiten (Tmt) und Ilmenit-Hämatit-Mischkristallen (Ilm<sub>ss</sub>) in Abhängigkeit ihres Chemismus zu untersuchen.

In der Literatur waren zwar mehrere Datenreihen zu den  $T_C$  bzw.  $T_N$  von synthetischen Fe-Ti-Oxiden im Fe-Ti-O und Fe-Ti±Al±Mg-O System vorhanden, doch in einigen Fällen streuten die Ergebnisse stark (z.B.  $T_C$  von Tmt), in anderen waren die Datenmengen sehr gering (z.B.  $T_G$  von Ilm<sub>ss</sub>). Die Unstimmigkeiten waren meist durch chemische Inhomogenitäten der Mineralphasen oder Nichtbeachten von möglichen Einflussfaktoren auf die magnetischen Eigenschaften (z.B. Kationfehlstellenkonzentration, Struktur) hervorgerufen.

Basierend auf den in der Arbeitsgruppe gesammelten Erfahrungen bei der Synthese von Fe-Ti-Oxiden im Fe-Ti-O und Fe-Ti±Al±Mg-O System konnten im Rahmen dieser Arbeit chemisch homogene Fe-Ti-Oxide mit unterschiedlichen Kationfehlstellenkonzentrationen hergestellt werden. Die Synthesen wurden unter gut definierten Temperatur- ( $1050\text{ °C} < T < 1300\text{ °C}$ ) und Sauerstoffugazitätsbedingungen ( $-5 \leq \Delta NNO \leq 5$ ;  $\Delta NNO = \log fO_2(\text{Synthese}) - \log fO_2(\text{NNO-Puffer})$ ) im Fe-Ti-O, Fe-Ti±Al±Mg-O sowie im Fe-Ti-Al-Mg-Si-Ca-K-Na System unter Atmosphärendruck durchgeführt. Nach Ablauf der Synthesezeit wurden die Proben im Ofen in Wasser abgeschreckt, um Änderungen ihres Redoxzustandes zu verhindern. In den Endprodukten waren Tmt und Ilm<sub>ss</sub> entweder einphasig vorhanden oder standen mit anderen Oxidphasen (z.B. Wüstit - Wus; Pseudobrookit - Pbs<sub>ss</sub>; metallischem Eisen - Fe<sup>0</sup>) in Paragenese. Die chemische und strukturelle Charakterisierung der Proben erfolgte mit der Elektronenstrahlmikrosonde, dem Rasterelektronenmikroskop und der Röntgenpulverdiffraktometrie.

An den Syntheseprodukten wurden Messungen zur Temperaturabhängigkeit

der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi(T)$ -Kurven), der Sättigungsmagnetisierung ( $M_s(T)$ -Kurven), der remanenten Magnetisierung ( $M_r(T)$ -Kurven) und Hysteresemessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Anhand dieser Messungen wurden diagnostische magnetische Übergangstemperaturen (z.B.  $T_C$ ,  $T_N$ ,  $T_G$ ,  $T_B$ ) für  $T_{mt}$  und  $I_{lm_{ss}}$  bestimmt.

Mit den vorliegenden Ergebnissen können die bereits in der Literatur vorhandenen Datensätze der magnetischen Übergangstemperaturen von  $T_{mt}$  und  $I_{lm_{ss}}$  entscheidend ergänzt bzw. verbessert werden und thermomagnetische Messungen von  $T_{mt}$ - und/ oder  $I_{lm_{ss}}$ -führenden Proben oder Gesteinen (z.B. Basalte) besser verstanden bzw. interpretiert werden.

Ein Schwerpunkt der Arbeit waren Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi(T)$ -Messungen), weil diese zunehmend zur Identifizierung und Charakterisierung von magnetischen Mineralphasen in Gesteinen genutzt werden. Wesentliche Vorteile von  $\chi(T)$ -Messungen sind: (1) die unproblematische Präparation des Probenstückes, (2) die geringe Probenmenge (einige mg), die gemessen werden kann, (3) die schnelle und nichtdestruktive Messung und (4) die Sensitivität der Messungen.

Für die Auswertung von  $\chi(T)$ -Kurven bzw. die Bestimmung der  $T_C$  bzw.  $T_N$  aus  $\chi(T)$ -Kurven wurden verschiedene Methoden miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass die von einigen Autoren angewandten „ $1/\chi$ -Methode“ und „Grommé-Methode“ (z.B. Gonzales et al., 1997) die  $T_C$  bzw.  $T_N$  um bis zu 25 K überschätzen, wogegen die „Peak-Methode“ gute Ergebnisse liefert. Zur Bestimmung der  $T_C$  von  $T_{mt}$  aus  $M_s(T)$ -Kurven wurde die „Moskowitz-Methode“ angewandt. Die  $T_C$ -Werte, bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven, sind für  $T_{mt}$  mit intermediärer Zusammensetzung ( $0.2 \text{ pfu} < Ti < 0.8 \text{ pfu}$ ) unerklärterweise bis zu 40 K höher als die  $T_C$ -Werte, bestimmt aus  $\chi(T)$ -Kurven. Für künftige Charakterisierungen von  $T_{mt}$  anhand temperaturabhängiger magnetischer Messungen muss deshalb unbedingt die Art der Messung ( $\chi(T)$ - oder  $M_s(T)$ -Messung) berücksichtigt werden.

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit war die Bestimmung der  $T_C$  von  $T_{mt}$  im

Fe-Ti-O System im Zusammensetzungsbereich  $0.1 < X_{Usp} < 1.0$  ( $X_{Usp}$  = Molenbruch des Endglieds Ulvöspinell). Bei der bekannten negativen Korrelation zwischen der  $T_C$  und  $X_{Usp}$  (z.B. Akimoto, 1957; Bleil, 1973; Soffel et al., 1982) konnte der Einfluss der Kationfehlstellenkonzentration auf die  $T_C$  von Tmt geklärt werden. So zeigen Tmt, synthetisiert bei 1300 °C und koexistierend mit Ilm<sub>ss</sub> (Tmt mit größter Kationfehlstellenkonzentration), bis zu 37 K höhere  $T_C$ -Werte als Tmt in Paragenese mit Wus (Tmt mit geringster Kationfehlstellenkonzentration) bei gleichem Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis. Die  $T_C$ -Werte der Tmt, die mit Ilm<sub>ss</sub> koexistieren und bei 1100 °C synthetisiert wurden, liegen zwischen den  $T_C$ -Werten der Tmt+Wus- und Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenesen, die bei 1300 °C synthetisiert wurden. Es konnten 4 verschiedene Regressionskurven für den Zusammenhang zwischen  $T_C$  und  $X_{Usp}$  aufgestellt werden, je nach der mit dem Tmt koexistierenden Mineralphase (Tmt+Wus-Paragenese oder Tmt+Ilm<sub>ss</sub>-Paragenese), der Synthesetemperatur (1100 °C oder 1300 °C) und der Art der thermomagnetischen Messung ( $\chi(T)$ - oder  $M_s(T)$ -Messung).

Die Regressionskurve der 1100 °C Proben kann als eine obere Grenze der  $T_C$ -Werte für in basischen Vulkaniten vorkommende Tmt angesehen werden, vorausgesetzt, die Gesteine sind schnell abgekühlt und wurden einer späteren deuterischen Oxidation oder dem Einfluss von Fluiden nicht ausgesetzt.

Im Fall von  $\chi(T)$ - und  $M_s(T)$ -Messungen wurden oberhalb 300 K Aufheiz- und Abkühlkurven gemessen. Nahezu alle Kurven zeigen eine Irreversibilität, diese ist bei den  $M_s(T)$ -Kurven durch eine Oxidation der Probe während der Messungen hervorgerufen. Bei den  $\chi(T)$ -Kurven ist die Ursache der Irreversibilität komplexer und hängt von der Synthesetemperatur, der Paragenese, der Titanomagnetitzusammensetzung und der maximalen Aufheiztemperatur der  $\chi(T)$ -Messungen ab. Ein maximaler Unterschied zwischen den  $T_C$  der Aufheiz- und der Abkühlkurven von 40 K wurde für Tmt in Paragenese mit Ilm<sub>ss</sub> (synthetisiert bei 1300 °C) mit  $X_{Usp} = 0.55$  beobachtet. Tmt, koexistierend mit Wus (synthetisiert bei 1300 °C), zeigen einen maximalen Unterschied von 20 K. Die Irreversibilität steht höchstwahrscheinlich im Zusammenhang mit einer Umordnung der Kationen auf den Gitterplätzen des Tmt während der magnetischen Messungen.

Bei einer Abschätzung des Curie-Temperaturwertes ( $T_C$ ) von natürlichen Titanmagnetit (Tmt) anhand ihrer  $T_C$  muss der Einfluss von Al und Mg auf die  $T_C$  berücksichtigt werden. Natürliche Tmt bauen zwar nur geringe Gehalte von Al und Mg in ihre Struktur ein, dieser Einbau bewirkt aber eine Erniedrigung der  $T_C$ . Für synthetische mit Al- oder Mg-dotierte Tmt konnte dies bereits von Richards et al. (1973) und O'Donovan & O'Reilly (1977) nachgewiesen werden. Der in der Literatur vorhandene Datensatz der  $T_C$ -Werte von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt wurde mit den in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnissen entscheidend erweitert. In dieser Arbeit konnte unter Berücksichtigung von Literaturdaten ein Modell vorgestellt werden, welches die Abschätzung des Ti-Gehaltes von Al- und/ oder Mg-führenden Tmt zulässt. Mit dem Modell kann der Ti-Gehalt von natürlichen Tmt auf  $\pm 0.03$  pfu genau abgeschätzt werden. Für die Charakterisierung von natürlichen Tmt anhand von thermomagnetischen Messungen stellt dies eine entscheidende Verbesserung dar. Dennoch sollten weitere magnetische Untersuchungen, vorzugsweise an Al- oder Mg-führenden Tmt mit naturrelevanten chemischen Zusammensetzungen (z.B. Ti-Gehalt: 0.4 bis 0.8 pfu, Al- bzw. Mg-Gehalt: 0 bis 0.3 pfu), folgen, um das in dieser Arbeit vorgestellte Modell weiter zu verbessern. Eine sinnvolle Ergänzung wären ebenso magnetische Untersuchungen von synthetischen Al- und Mg-haltigen Tmt, um einen möglichen kombinierten Effekt von Al und Mg auf die  $T_C$  von Tmt feststellen und untersuchen zu können.

Auch zwischen  $X_{Ilm}$  ( $X_{Ilm}$  = Molenbruch des Endglieds Ilmenit) und der  $T_C$  der  $Ilm_{ss}$  besteht eine negative Korrelation (z.B. Nagata & Akimoto, 1956; Ishikawa & Akimoto, 1957), die in dieser Arbeit durch magnetische Untersuchungen im Fe-Ti-O System für  $0.69 < X_{Ilm} < 0.95$  bestätigt werden konnte. In diesem Zusammensetzungsbereich zeigen  $Ilm_{ss}$  in Paragenese mit Pseudobrookit ( $Pbs_{ss}$ ) eine um bis zu 22 K höhere  $T_C$  als  $Ilm_{ss}$  in Paragenese mit Tmt. Eine Abhängigkeit der  $T_C$  von der Synthesetemperatur, wie von Ishikawa & Akimoto (1957) beschrieben, konnte nicht festgestellt werden. Ein wesentlicher Unterschied zu den Literaturdaten ergibt sich aus der Unstetigkeit bei  $X_{Ilm} = 0.95$ .  $Ilm_{ss}$  mit dieser Zusammensetzung zeigen die niedrigsten  $T_N$ -Werte (40 K). Für  $Ilm_{ss}$  mit  $X_{Ilm} > 0.95$  steigt die  $T_N$  mit zunehmendem Ti-Gehalt von 40 auf 60 K. Dies hat zur Folge, dass

die chemische Zusammensetzung von Ti-reichen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ( $X_{\text{Ilm}} > 0.8$ ) nicht anhand ihrer  $T_{\text{C}}$  bzw.  $T_{\text{N}}$  abgeschätzt werden kann. Hier müssen weitere magnetische Eigenschaften der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  (z.B.  $T_{\text{B}}$  oder  $T_{\text{G}}$ ) mit in die Betrachtung einbezogen werden, damit eine Aussage über  $X_{\text{Ilm}}$  möglich wird. Für Gesteinsmagnetiker ist dies von besonderem Interesse, wenn mit Hilfe von magnetischen Tieftemperaturmessungen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  in natürlichen Gesteinen charakterisiert werden sollen (z.B. Garming et al., 2007), da natürliche  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  oft einen  $X_{\text{Ilm}} > 0.8$  aufweisen.

Die  $T_{\text{G}}$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  ist im Zusammensetzungsbereich zwischen  $0.75 \text{ pfu} < \text{Ti} < 0.92 \text{ pfu}$  unabhängig von der Synthesetemperatur, dem Ti-Gehalt der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$ , und der Paragenese und liegt bei 30 bis 35 K. Einzige Abhängigkeit von der Messfrequenz konnte bei der Spinglas-Temperatur festgestellt werden.

Die  $T_{\text{B}}$  der  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  fällt mit zunehmendem Ti-Gehalt im Zusammensetzungsbereich  $0.76 < X_{\text{Ilm}} < 0.86$  nahezu linear von 260 K auf 52 K ab. Für  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit  $0.86 < X_{\text{Ilm}} < 0.92$  liegt die  $T_{\text{B}}$  zwischen 42 K und 52 K. Es ist keine Abhängigkeit der  $T_{\text{B}}$  von der Synthesetemperatur oder von der Paragenese festzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals der Einfluss von Al und/ oder Mg von synthetischen  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  auf ihre  $T_{\text{C}}$  untersucht. Zwar ist der Einbau von Mg und besonders von Al in die Struktur des  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  begrenzt, Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen jedoch, dass  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit einem Al-Gehalt von 0.04 pfu eine um bis zu 49 K niedrigere  $T_{\text{C}}$  aufweisen als  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  mit gleichen Ti-Gehalt im Fe-Ti-O System. Die hier gewonnenen Ergebnisse bieten für Paläo- und Gesteinsmagnetiker einen besseren Ansatz für die Charakterisierung natürlicher  $\text{Ilm}_{\text{ss}}$  anhand ihrer  $T_{\text{C}}$  bzw.  $T_{\text{N}}$ .



## Literaturverzeichnis

- Aggarwal, S. & R. Dieckmann (2002): Point defects and cation tracer diffusion in  $(\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x})_{3-\delta}\text{O}_4$ . 1. Non-stoichiometry and point defects, *Phys. Chem. Miner.*, 29(10), 695-706.
- Akimoto, S. (1954): Thermo-magnetic study of ferromagnetic minerals contained in igneous rocks, *J. Geomag. Geoelectr.*, 6(1), 1-14.
- Akimoto (1962): Magnetic properties of FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system as a basis of rock magnetism, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17(B1), 706-710.
- Akimoto, S., T. Katsura & M. Yoshida (1957): Magnetic properties of TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> system and their change with oxidation, *J. Geomag. Geoelectr.*, 9(4), 165-178.
- Anderson, D. J. & D. H. Lindsley (1988): Internally consistent solution models for Fe-Mg-Mn-Ti oxides: Fe-Ti oxides, *Am. Mineral.*, 73(7-8), 714-726.
- Aragón, R. (1992): Magnetization and exchange in non-stoichiometric magnetite, *Phys. Rev. B*, 46(9), 5328-5333.
- Aragón, R. & R. H. McCallister (1982): Phase and point defect equilibria in the titanomagnetite solid solution, *Phys. Chem. Miner.*, 8(3), 112-120.
- Aragón, R., D. J. Buttery, J. P. Shepherd & J. M. Honig (1985): Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition, *Phys. Rev. B*, 31(1), 430-436.
- Arai, M. & Y. Ishikawa (1985): A new spin glass system of  $(1-x)\text{FeTiO}_3-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ . III. Neutron scattering studies of magnetization processes in a cluster type spin glass of  $90\text{FeTiO}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54(2), 795-802.
- Arai, M., Y. Ishikawa, N. Saito & H. Takei (1985a): A new oxide spin glass system of the  $(1-x)\text{FeTiO}_3-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ . III. Neutron scattering studies of a cluster type spin glass of  $90\text{FeTiO}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54(2), 781-794.
- Arai, M., Y. Ishikawa & H. Takei (1985b): A new oxide spin glass system of the  $(1-x)\text{FeTiO}_3-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ . IV. Neutron scattering studies on a reentrant spin glass of  $76\text{FeTiO}_3-21\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54(6), 2279-2286.

- Appel E. & H. C. Soffel (1985): Domain state of Ti-rich titanomagnetites deduced from domain structure observations and susceptibility measurements, *J. Geophys.*, 56, 121-132.
- Ashcroft, N. W. & N. D. Mermin (1976): *Solid State Physics*, Rinehart and Winston, New York, USA, 826 p..
- Barth, T. F. W. & E. Posnjak (1932): Spinel structure: With and without variate atom equipoints, *Z. Kristallogr.*, A82, 325-341.
- Bernhardt, R. (2001): *Einfluss der Sauerstoffugazität auf die Verteilung von Eisen zwischen Plagioklas und Schmelze im basaltischen System, Diplomarbeit*, Ruprecht Karls Universität, Heidelberg, Germany, 73 p..
- Bickley, R. I., T. Gonzalez-Carreno & L. Palmisano (1991): A study of the interaction between iron(III)oxide and titanium(IV)oxide at elevated temperatures, *Mat. Chem. Phys.*, 29, 475-487.
- Bleil, U. (1971): Cation distribution in titanomagnetites, *Z. Geophys.*, 37, 305-319.
- Bleil, U. (1973): *Synthese von Mischkristallen der Titanomagnetit-Reihe und Untersuchungen ihrer für Probleme des Gesteins- und Paläomagnetismus wichtigen Kenngrößen, Dissertation*, Ludwig Maximilian Universität, München, Germany, 170 p..
- Bleil, U. (1976): An experimental study of the titanomagnetite solid solution series, *Pure Appl. Geophys.*, 114(2), 165-175.
- Bleil, U. & N. Petersen (1977): Magnetic properties of basement rocks, Leg 37, Site 332, *Init. Repts. Deep Sea Drill Proj.*, 37, 449-456.
- Bleil, U. & N. Petersen (1982): Magnetic properties of natural minerals, pp. 308-365, in: Angenheister, G. (eds.): *Numerical data and functional relationships in science and technology, Group V: Geophysics and Space Research*, Springer Verlag, New York, USA.
- Bloss, F. D. (2000): *Crystallography and chrystal chemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., USA, 545 p..

- Bozorth, R. M., D. E. Walsh & A. J. Williams (1957): Magnetization of Ilmenite-Hematite system at low temperature, *Phys. Rev.*, 108(1), 157-158.
- Bragg, W. H. (1915a): The structure of magnetite and the spinels, *Nature*, 95, 561.
- Bragg, W. H. (1915b): The structure of the spinel group of crystals, *Phil. Mag.*, 30, 305-315.
- Brooks, C. K. & T. F. D. Nielsen (1978): Early stages in the differentiation of the Skaergaard magmas revealed by a closely related suite of dike rocks, *Lithos*, 11, 1-14.
- Brown, N. E., A. Navrotsky, G. L. Jr. Nord & S. K. Banerjee (1993): Hematite-ilmenite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ ) solid solutions: Determinations of Fe-Ti order from magnetic properties, *Am. Mineral.*, 78(9-10), 941-951.
- Brown, N. E. & A. Navrotsky (1994): Hematite-ilmenite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ ) solid solutions: The effect of cation ordering on the thermodynamics of mixing, *Am. Mineral.*, 79(5-6), 485-496.
- Brown, A. P. & W. O. O'Reilly (1999): The magnetism and microstructure of pulverized titanomagnetite,  $\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ : the effect of annealing, maghemitization and inversion, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 116, 19-30.
- Buddington, A. F. & D. H. Lindsley (1964): Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents, *J. Petrol.*, 5, 310-357.
- Burton, B. P. & P. M. Davidson (1988): Multicritical phase relations in minerals, pp. 60-90, in: S. Ghose, J. M. D. Coey & E. Salje (eds): *Structural and magnetic phase transitions in minerals*, Springer-Verlag, New York, USA.
- Butler, R. F. (1992): *Paleomagnetism: Magnetic domains to geologic terranes*, Blackwell scientific publications, Boston, USA, 319 p.
- Calvo, M., M. Prévot, M. Perrin & J. Riisager (2002): Investigating the reasons for the failure of palaeointensity experiments: a study on historical lava flows from Mt. Etna (Italy), *Geophys. J. Int.*, 149, 44-63.

- Carmichael R. S. (1973): Magnetic properties of minerals and rocks, pp. 301-358, in: Carmichaels R. S. (eds.): *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Chevallier, R., J. Bolfa & S. Mathieu (1955): Titanomagnétites et ilménites ferromagnétiques: Étude optique radiocristallographique chimique, *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.*, 128, 307-346.
- Clark, D. A. (1997): Magnetic petrophysics and magnetic petrology: aids to geological interpretation of magnetic surveys, *J. Austral. Geol. Geophys.*, 17(2), 83-103.
- Clark, D. A. & P. W. Schmidt (1982): Theoretical analysis of thermomagnetic properties, low-temperature hysteresis and domain structure of titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 30, 300-316.
- Corrigan, G. & F. G. F. Gibb (1979): The loss of Fe and Na from a basaltic melt during experiments using the wire-loop method, *Mineral. Mag.*, 43, 121-126.
- Creer, K. M. (1971): Geophysical interpretation of remanent magnetization in oxidized basalts, *Z. Geophys.*, 37, 383-407.
- Creer, K. M. & J. D. Ibbetson (1970): Electron microprobe analyses and magnetic properties of non-stoichiometric titanomagnetites in basaltic rocks, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 21, 485-511.
- Creer, K. M. & A. Stephenson (1972): Some consequences of aluminium and magnesium impurities in naturally occurring titanomagnetites, *J. Geophys. Res.*, 77(20), 3698-3710.
- Deutsch, E. R., R. R. Pätzold & C. Radhakrishnamurty (1981): Apparent superparamagnetic behavior of some coarse-grained synthetic titanomagnetite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 26, 27-36.
- Deines, P., R. H. Nafziger, G. C. Ulmer & E. Woermann (1974): Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure, *Bull. Earth Min. Sci. Exp.*, 88, 129 p..

- De Wall, H., A. Kontny & C. Vahle (2004): Magnetic susceptibility zonation of the melilititic Riedheim dyke (Hegau volcanic field, Germany): evidence for multiple magma pulses?, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 131(1-2), 143-163.
- Dieckmann, R. (1982): Defects and cation diffusion in magnetite (IV): Nonstoichiometry and point defect structure of magnetite ( $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ), *Ber. Buns. Ges. Phys. Chem.*, 86, 112-118.
- Dieckmann R. & H. Schmalzried (1977): Defects and cation diffusion in magnetite (II), *Ber. Buns. Ges. Phys. Chem.*, 81, 414-419.
- Donaldson, C. H. (1979): Composition changes in a basalt melt contained in a wire loop of Pt80Rh20: effects of temperature, time, and oxygen fugacity, *Mineral. Mag.*, 43, 115-119.
- Dunlop, D. J. & Ö. Özdemir (1997): *Rock Magnetism – Fundamentals and frontiers*, Cambridge University press, Cambridge, UK, 573 p..
- Duyster, J. (2003): *DIAna V3 Manual – BaSys Bildanalysesysteme*, Witten, Germany, 104 p..
- Dzyaloshinsky, I. E. (1957): Thermodynamic theory of weak ferrimagnetism in antiferromagnetics, *Rus. J. Exp. Theo. Phys.*, 32, 1547-1562.
- Dzyaloshinsky, I. E. (1958): A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 241-255.
- Eugster, H. P. (1957): Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures, *J. Chem. Phys.*, 26(6), 1760-1761.
- Eugster, H. P. & D. R. Wones (1962): Stability relations of the ferroginous biotite, annite, *J. Petrol.*, 3, 82-125.
- Evans M. E. & F. Heller (2003): *Environmental magnetism*, International Geophysics Series, Academic Press, Elsevier Science, San Diego, London, Burlington, 299 p..
- Evans, B. W., B. Scaillet & M. Kuehner (2006): Experimental determination of coexisting iron-titanium oxides in the system  $\text{FeTiAlO}$ ,  $\text{FeTiAlMgO}$ ,  $\text{FeTiAlMnO}$

- and FeTiAlMgMnO at 800 and 900 °C, 1-4 kbar, and relatively high oxygen fugacity, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 152, 149-167.
- Eyre, J. K. (1997): Frequency dependence of magnetic susceptibility for populations of single-domain grains, *Geophys. J. Int.*, 129, 209-211.
- Fleet, M. E. (1982): The structure of magnetite: Defect structure II., *Acta Cryst.*, B38, 1718-1723.
- Flood H. & D. G. Hill (1957): The redox equilibrium in iron oxide spinels and related systems, *Z. Elektrochem.*, 61, 18-24.
- Fodor, R., V., K. Keil & G. R. Bauer (1977): Contributions to the mineral chemistry of Hawaiian rocks. V. Composition and origin of ultramafic nodules and megacrysts in a rhyodacite from Oahu, Hawaiian Islands, *Pacific Sci.*, 34, 211-222.
- Fodor, R. V. & P. Galar (1997): A view into a subsurface of Mauna Kea volcano, Hawaii: Crystallization processes interpreted through the petrology and petrography of gabbroic and ultramafic xenoliths, *J. Petrol.*, 38, 581-624.
- Ford, C. E. (1978): Platinum-iron alloy sample containers for melting experiments on iron-bearing rocks, minerals and related systems, *Min. Mag.*, 42, 271-275.
- Forster, R. H. & E. O. Hall (1965): A neutron and X-ray diffraction study of ulvöspinel, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, *Acta Cryst.*, 18, 857-862.
- Fröhlich, F., H. Löffler & H. Stiller (1965): Interpretations of changes in Curie temperature observed in rocks, *Geophys. J.*, 9, 411-421.
- Fujino K. (1974): Cation distribution and local variation of site symmetry in solid solution series Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, *Mineral. J.*, 7(5), 472-488.
- Garming, J. F. L., T. von Dobeneck, C. Franke & U. Bleil (2007): Low-temperature partial magnetic self-reversal in marine sediments by magnetostatic interaction of titanomagnetite and titanohematite intergrowths, *Geophys. J. Int.*, 170, 1067-1075.

- Ghiorso, M. S. (1997): Thermodynamic analysis of the effect of magnetic ordering on miscibility gaps in the FeTi cubic and rhombohedral oxide minerals and the FeTi oxide geothermometer, *Phys. Chem. Miner.*, 25(1), 28-38.
- Ghiorso, M. S. & R. O. Sack (1991): FeTi oxide geothermometry: Thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 108(4), 485-510.
- Gonzalez, S., G. Sherwood, H. Böhnel & E. Schnepf (1997): Paleosecular variation in Central Mexico over the last 30000 years: The record from lavas, *Geophys. J. Int.*, 130, 201-219.
- Grey, I. E., C. Li & A. F. Reid (1974): A thermomagnetic study of iron in reduced rutile, *J. Solid State Chem.*, 11, 120-127.
- Grommé, C. S., T. L. Wright & D. L. Peck (1969): Magnetic properties and oxidation of iron-titanium oxide minerals in Alae and Makaopuhi lava lakes, Hawaii, *J. Geophys. Res.*, 74, 5277-5293.
- Gorter, E. W. (1957): Chemistry and magnetic properties of some ferrimagnetic oxides like those occurring in nature, *Adv. Phys.*, 6(23), 336-361.
- Haggerty, S. E. (1991): Oxide textures – a mini-atlas, pp. 129-137, in: Lindsley, D. H. (eds.): *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*, Reviews in Mineralogy, vol. 25, Mineralogical Society of America, Washington D.C., USA.
- Hamilton, W. C. (1958): Neutron diffraction investigation of the 119° K transition in magnetite, *Phys. Rev.*, 110, 1050-1057.
- Hansen, M. & K. Anderko (1958): *Constitutions of binary alloys*, McGraw Hill Book Company, Inc., New York, 1305 p.
- Harrison, R. J. & A. Putnis (1996): Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering, *Am. Mineral.*, 81(1-2), 375-384.
- Harrison, R. J. & A. Putnis (1998): The magnetic properties and crystal chemistry of oxide spinel solid solution, *Surv. Geophys.*, 19(6), 461-520.

- Harrison, R. J. & A. Putnis (1999): Determination of the mechanism of cation ordering in magnesioferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) from the time- and temperature-dependence of magnetic susceptibility, *Phys. Chem. Miner.*, 26(4), 322-332.
- Harrison, R. J., U. Becker & S. A. T. Redfern (2000): Thermodynamics of the  $R\bar{3}$  to  $R\bar{3}c$  phase transition in the ilmenite-hematite solid solution, *Am. Mineral.*, 85(11-12), 1694-1705.
- Hauptman, Z. (1974): High temperature oxidation, range of non-stoichiometry and Curie point variation of cation deficient titanomagnetite, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 38, 29-47.
- Heber, G. (1976): Spingläser - Einige typische physikalische Eigenschaften und Modelle, *J. Mag. Magn. Mat.*, 2, 47-58.
- Hoffman, K. A. (1975): Cation diffusion processes and self-reversal of thermoremanent magnetization in the ilmenite-hematite solid solution series, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 41, 65-80.
- Honda K. & T. Soné (1914): Über die magnetischen Untersuchungen der Strukturänderung in Eisen- und Chromverbindungen bei höheren Temperaturen, *Sci. Rept.*, 3, 223-234.
- Honig, J. M. (1995): Analysis of the Verwey transition in magnetite, *J. Alloys Comp.*, 229, 24-39.
- Hrouda F. (1994): A technique for the measurement of thermal changes of magnetic susceptibility of weakly magnetic rocks by the CS-2 apparatus and KLY-2 Kappabridge, *Geophys. J. Int.*, 118, 604-612.
- Huebner, J. S. (1975): Oxygen fugacity values of furnace gas mixtures, *Am. Mineral.*, 60(9-10), 815-823.
- Hunt, C. P., B. M. Moskowitz & S. K. Banerjee (1995): Magnetic properties of rocks and minerals, pp. 189-204, in: Ahrens T. J. (eds.): *Rock physics and phase relations, A Handbook of physical constants*, vol. 3, AGU reference shelf.
- Ishikawa, Y. (1958): Electrical properties of the  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  solid solution series, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 13(1), 37-42.

- Ishikawa, Y. (1962): Magnetic properties of ilmenite-hematite system at low temperature, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17(B-I), 239-243.
- Ishikawa, Y. & S. Akimoto (1957): Magnetic properties of the  $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  solid solution series, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12(10), 1083-1098.
- Ishikawa, Y. & S. Akimoto (1958): Magnetic property and crystal chemistry of ilmenite ( $\text{MeTiO}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) system. II. Magnetic property, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 13(11), 1298-1310.
- Ishikawa, Y. & Y. Syono (1963): Reverse thermo-remanent magnetism in the  $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17(B-I), 714-718.
- Ishikawa, Y., Y. Syono & S. Akimoto (1964): Neutron diffraction study of  $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  solid solution series, *Ann. Prog. Rep. Rock Magn. Group Jap.*, 14-20.
- Ishikawa, Y., N. Nato & Y. Syono (1971): Neutron and magnetic studies of a single crystal of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , *Techn. Rep. Inst. Solid State Phys.*, A, 455.
- Ishikawa, Y., M. Arai, N. Saito, M. Kohgi & H. Takei (1983): Spin glass properties and magnetic correlation in  $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system, *J. Mag. Magn. Mat.*, 31-34, 1381-1383.
- Ishikawa, Y., N. Saito, M. Arai, Y. Watanabe & H. Takei (1985): A new oxide spin glass system of  $(1-x)\text{FeTiO}_3 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ . I. Magnetic properties, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54(1), 312-325.
- Jackson, M., B. Moskowitz, J. Rosenbaum & C. Kissel (1998): Field-dependence of AC susceptibility in titanomagnetites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 157, 129-139.
- Jelinek, V. & J. Pokorny (1997): Some new concepts in technology of transformer bridges for measuring susceptibility anisotropy of rocks, *Phys. Chem. Earth*, 22(1-2), 179-181.
- Jensen, S. D. & P. N. Shive (1973): Cation distribution in sintered titanomagnetites, *J. Geophys. Res.*, 78, 8474-8480.

- Johannes, W. & B. Bode (1978): Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 67, 221-225.
- Kakol, Z. & J. M. Honig (1989): The variation of Verwey transition temperature with oxygen stoichiometry in magnetite, *Sol. Stat. Com.*, 70(10), 967-969.
- Kakol, Z., J. Sabol & J. M. Honig (1991): Cation distribution and magnetic properties of titanomagnetites  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 1$ ), *Phys. Rev. B*, 43(1), 649-654.
- Keefer, C. M. & Shive P. N. (1981): Curie temperature and lattice constant reference contours for synthetic titanomagnhemites, *J. Geophys. Res.*, 86(B2), 987-998.
- Klein, C & C. S. Hurlbut (1993): *Manual of Mineralogy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Kontny, A., C. Vahle & H. de Wall (2003): Characteristic magnetic behavior of subaerial and submarine lava units from the Hawaiian Scientific Drilling Project, *G<sup>3</sup> Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(2), 8703, doi:10.1029/2002GC000304.
- Kress, V. C. & I. S. E. Carmichael (1988): Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melt, *Am. Mineral.*, 73(11-12), 1267-1274.
- Lagroix, F. (2006): Investigating the magnetic phase diagram of ferrian ilmenites  $[\text{yFeTiO}_3(1-\text{y})\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{y} = 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ )], *The IRM Quarterly*, 16(2).
- Lagroix, F., S. K. Banerjee & B. M. Moskowitz (2004): Revisiting the mechanism of reversed thermoremanent magnetization based on observations from synthetic ferrian ilmenites ( $\text{y} = 0.7$ ), *J. Geophys. Res.*, 109, doi: 10.1029/2004JB003076.
- Langner, R. (2007): *Wachstumstexturen in synthetischen Eisentitanoxidproben, Diplomarbeit*, Ruprecht Karls Universität, Heidelberg, Germany, 100 p..
- Lattard, D. (1995): Experimental evidence for the exsolution of ilmenite from titaniferous spinel, *Am. Mineral.*, 80, 968-981.

- Lattard, D., U. Sauerzapf & M. Käsemann (2005): New calibration data for the Fe-Ti oxide thermo-oxybarometers from experiments in the Fe-Ti-O system at 1 bar, 1000-1300 °C and a large range of oxygen fugacities, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **149**, 735-754.
- Lattard, D., R. Engelmann, A. Kontny & U. Sauerzapf (2006): Curie temperature of synthetic titanomagnetites in the Fe-Ti-O system: Effects of composition, crystal chemistry, and thermomagnetic methods, *J. Geophys. Res.*, **111**, B12S28, doi: 10.1029/2006JB004591.
- Lawson, C. A., G. L. Jr. Nord, E. Dowty & R. B. Hargraves (1981): Antiphase domains and reverse thermoremanent magnetism in ilmenite-hematite minerals, *Science*, **213**, 1372-1374.
- Lawson, C. A. & G. L. Jr. Nord (1984): Remanent magnetization of a paramagnetic composition in the ilmenite-hematite series, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 197-200.
- Leonhardt, R. (2006): Analyzing rock magnetic measurements: The RockMagAnalyzer 1.0 software, *Comput. Geosci.*, **32**, 1420-1431.
- Lewis, M. (1968): Some experiments on synthetic titanomagnetites, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, **16**, 295-310.
- Lin, S. T. (1962): Magnetic properties of  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  single crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**(B-I), 226-230.
- Lindsley, D. H. (1965): Iron-titanium oxides, *Carnegie Institution of Washington Year Book*, **64**, 144-148.
- Lindsley, D. H. (1976): The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides, pp. L1-L60, in: Rumble, D. (eds.): *Oxide Minerals*, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, Vol. 3, Blacksburg, USA.
- Lindsley, D. H. (1981): Some experiments pertaining to the magnetite-ulvöspinel miscibility gap, *Am. Mineral.*, **66**(7-8), 759-762.
- Mason, T. O. & H. K. Bowen (1981): Electronic conduction and thermopower of magnetite and iron-aluminate spinels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 237-242.

- Miranda, J. M., P. F. Silva, N. Lourenco, B. Henry, R. Costa & Saldanha Team (2002): Study of Saldanha Massif (MAR, 36°34' N): Constrains from rock magnetic and geophysical data, *Mar. Geophys. Res.*, **23**, 299-318.
- Moskowitz, B. M. (1980): Theoretical grain size limits for single-domain, pseudo-single-domain and multi-domain behaviour in titanomagnetite ( $x = 0.6$ ) as a function of low-temperature oxidation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **47**, 285-293.
- Moskowitz, B. M. (1981): Methods for estimating Curie temperatures of titanomagnetites from experimental  $J_s$ -T-data, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53**, 84-88.
- Moskowitz, B. M. (1987): Towards resolving the inconsistencies in characteristic physical properties of synthetic titanomagnemites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **46**, 173-183.
- Moskowitz, B. M. (1993): High-temperature magnetostriction of magnetite and titanomagnetite, *J. Geophys. Res.*, **98**(B1), 359-371.
- Moskowitz, B. M., M. Jackson & C. Kissel (1998): Low-temperature magnetic behavior of titanomagnetites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **157**, 141-149.
- Muxworthy, A. R. (1999): Low-temperature susceptibility and hysteresis of magnetite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **169**, 51-58.
- Nagata, T. & S. Akimoto (1956): Magnetic properties of ferromagnetic ilmenites, *Geofis. Pura Appl.*, **34**, 36-50.
- Néel, L. (1948): Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys.*, **3**, 137.
- Néel, L. (1955): Some theoretical aspects of rock magnetism, *Adv. Phys.*, **4**, 191-243.
- Ngounouno, I., B. Ruelle & D. Demaiffe (2000): Petrology of the bimodal cenozoic volcanism of the Kapsiki Plateau (northernmost Cameroon, Central Africa), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **102**, 21-44.

- Nishikawa, S. (1915): The structure of some crystals of the spinel group, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, 8, 199-209.
- Nishitani T. & M. Kono (1983): Curie temperature and lattice constant of oxidized titanomagnetite, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 74, 858-600.
- Nord, G. L. Jr. & C. A. Lawson (1988): Order-disorder transition in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ : Structure and migration kinetics of transformation induced twin domain boundaries, pp. 576-580, in: Lorimer, G. W. (eds.): *Phase transformations '87*, Institute of Metals, London, UK.
- Nord, G. L. Jr. & C. A. Lawson (1989): Order-disorder transition-induced twin domains and magnetic properties in ilmenite-hematite, *Am. Mineral.*, 74(1-2), 160-176.
- Nord, G. L. Jr. & C. A. Lawson (1992): Magnetic properties of Ilmenite<sub>70</sub>-Hematite<sub>30</sub>: Effect of transformation-induced twin boundaries, *J. Geophys. Res.*, 97(B7), 10897-10910.
- O'Donovan, J. B. & W. O'Reilly (1977): The preparation, characterization and magnetic properties of synthetic analogues of some carriers of the palaeomagnetic record, *J. Geomag. Geoelectr.*, 29, 331-344.
- O'Donovan, J. B. & W. O'Reilly (1978): Cation distribution in synthetic titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 16, 200-208.
- O'Donovan, J. B. & W. O'Reilly (1980): The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites, *Phys. Chem. Miner.*, 5, 235-243.
- O'Hara, M. J. & D. J. Humphris (1977): Problems of iron gain and loss during experimentation on natural rocks: the experimental crystallization of five lunar basalts at low pressures, *Phil. Trans. R. Soc. London*, 286, 313-330.
- O'Neill, H. S. C. (1987): Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), *Am. Mineral.*, 72, 67-75.

- O'Neill, H. S. C. (1988): Systems Fe-O and Cu-O: Thermodynamic data for the equilibria Fe-"FeO", Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, "FeO"-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Cu<sub>2</sub>O, and Cu<sub>2</sub>O-CuO from emf measurements, *Am. Mineral.*, 73(5-6), 470-486.
- O'Neill, H. S. C. & A. Navrotsky (1984): Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions, *Am. Mineral.*, 69(7-8), 733-753.
- O'Neill H. S. C. & M. I. Pownceby (1993): Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-"FeO", Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu<sub>2</sub>O oxygen buffers, and new data for the W-WO<sub>2</sub> buffer, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 114, 296-314.
- O'Reilly, W. (1984): *Rock and mineral magnetism*, Chapman and Hall Verlag, New York, USA, 220 p..
- O'Reilly W. & S. K. Banerjee (1965): Cation distribution in titanomagnetites (1-x) Fe<sub>3</sub>O<sub>4-x</sub> Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, *Phys. Lett.*, 17(3), 237-238.
- Özdemir, Ö. & W. O'Reilly (1978): Magnetic properties of monodomain aluminium-substituted titanomagnetite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 16, 190-195.
- Özdemir, Ö. & W. O'Reilly (1981): High-temperature hysteresis and other magnetic properties of synthetic monodomain titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 25, 406-418.
- Özdemir, Ö., D. J. Dunlop & B. M. Moskowitz (1993): The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite, *Geophys. Res. Lett.*, 20(16), 1671-1674.
- Özdemir, Ö., D. J. Dunlop & B. M. Moskowitz (2002): Changes in remanence, coercivity and domain state at low temperature in magnetite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 194, 343-358.
- Ozima, M. & E. E. Larson (1970): Low- and high-temperature oxidation of titanomagnetite in relation to irreversible changes in the magnetic properties of submarine basalts, *J. Geophys. Res.*, 75(5), 1003-1017.
- Ozima, M. & N. Sakamoto (1971): Magnetic properties of synthesized titanomagemite, *J. Geophys. Res.*, 76, 7035-7046.

- Petrovsky, E. & A. Kapicka (2005): Comments on „The use of field dependence of magnetic susceptibility for monitoring variations in titanomagnetite composition – a case study on basanites from the Vogelsberg 1996 drillhole, Germany“ by de Wall and Nano, *Stud. Geophys. Geod.*, 48, 767-776. *Stud. Geophys. Geod.*, 49, 255-258.
- Price, G. D. (1981): Subsolidus phase relations in the titanomagnetite solid solution series, *Am. Mineral.*, 66(7-8), 751-758.
- Pouchou J. L. & F. Pichior (1984): ‘PAP’ $\phi(\rho Z)$  procedure for improved quantitative microanalysis, *Microbeam Anal.*, 1985, 104-106.
- Radhakrishnamurty, C., S. D. Likhite, E. R. Deutsch & G. S. Murthy (1981): A comparison of the magnetic properties of synthetic titanomagnetites and basalts, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 26, 37-46.
- Radhakrishnamurty, C. & S. D. Likhite (1993): Frequency dependence of low-temperature susceptibility peak in some titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 76, 131-135.
- Rahman, A. A. & L. G. Parry (1978): Titanomagnetites prepared at different oxidation conditions: hysteresis properties, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 16, 232-239.
- Ramdohr, P. (1955): *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*, Akademie-Verlag, Berlin, Germany, 875 p..
- Readman, R. W. (1978): Magnetic properties of ulvöspinel, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 16, 196-199.
- Readman, P. W. & W. O’Reilly (1972): Magnetic properties of oxidized (cation-deficient) titanomagnetites (Fe, Ti,  $\square$ )<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *J. Geomag. Geoelectr.*, 24, 69-90.
- Richards, J. C. W., J. B. O’Donovan, Z. Hauptman, W. O’Reilly & K. M. Creer (1973): A magnetic study of titanomagnetite substituted by Magnesium and Aluminium, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 7, 437-444.
- Robins, B. W. (1972): *Remanent magnetization in spinel iron-oxides*, Dissertation, University of New South Wales.

- Sanver, M. & W. O'Reilly (1970): Identification of naturally occurring non-stoichiometric titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2, 166-174.
- Sauerzapf, U. (2006): *New experimental data for a re-calibration of the Fe-Ti oxide thermo-oxybarometers*, Dissertation, Ruprecht Karls Universität Heidelberg, Germany, 231 p..
- Schmidtbauer, E. & P. W. Readman (1982): Low temperature magnetic properties of Ti-rich Fe-Ti spinels, *J. Mag. Magn. Mat.*, 27, 114-118.
- Schult A. (1970): Effect of pressure on the Curie temperature of titanomagnetites [(1-x)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-xTiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10, 81-86.
- Senanayake, W. E. & M. W. McElhinny (1981): Hysteresis and susceptibility characteristics of magnetite and titanomagnetites: Interpretation of results from basaltic rocks, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 26, 47-55.
- Senderov, E., A. U. Dogan & A. Navrotsky (1993): Nonstoichiometry of magnetite-ulvöspinel solid solutions quenched from 1300 °C, *Am. Mineral.*, 78(5-6), 565-573.
- Shepherd, J. P., J. W. Koenitzer, R. Aragón, C.J. Sandberg & J. M. Honig (1985): Heat capacity studies in single crystal annealed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B*, 31(2), 1107-1113.
- Shirane, G., S. J. Pickart, R. Nathans & Y. Ishikawa (1959): Neutron diffraction study of antiferromagnetic FeTiO<sub>3</sub> and its solid solutions with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 35-43.
- Shirane, G., D. E. Cox, W. J. Takei & S. L. Ruby (1962): A study of the magnetic properties of the FeTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by neutron diffraction and the Mössbauer effect, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17, 1598-1611.
- Simons, B. & E. Woermann (1978): Iron titanium oxides in equilibrium with metallic iron, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66, 81-89.
- Soffel, H. (1978): The reliability of palaeomagnetic data from basalts with low Curie temperature ( $T_C < 90$  °C), *Phys. Earth Planet. Inter.*, 16, 38-44.

- Soffel H. C. (1991): *Paläomagnetismus und Archäomagnetismus*, Springer Verlag, Berlin, Germany, 276 p.
- Soffel H. C., E. R. Deutsch, E. Appel, P. Eisenach & N. Petersen (1982): The domain structure of synthetic stoichiometric TM10-TM75 and Al-, Mg-, Mn- and V-doped TM62 titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 30, 336-346.
- Stephenson, A. (1969): The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 18, 199-210.
- Stephenson, A. (1972): Spontaneous magnetization curves and Curie points of cation deficient titanomagnetites, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 29, 91-107.
- Storetvedt, K. M., C. M. Carmichael, A. Hayatsu & H. C. Palmer (1978): Palaeomagnetism and K/Ar results from the Duncansby volcanic neck, NE Scotland: superimposed magnetizations, age of igneous activity, and tectonic implications, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 16, 379-392.
- Stout M. Z. & P. Bayliss (1980): Crystal structure of two ferrian ulvöspinel from British Columbia, *Can. Mineral.*, 18, 339-341.
- Tauxe, L. (2002): *Paleomagnetic principles and practice*, Kluwert Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 300 p.
- Taylor, R. W. (1964): Phase equilibria in the system FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> at 1300 °C, *Am. Mineral.*, 49, 1016-1030.
- Thompson, R. & F. Oldfield (1986): *Environmental Magnetism*, Allan and Unwin, London, 227 p.
- Toplis, M. J. & M. R. Carroll (1995): An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic system, *J. Petrol.*, 36, 1137-1170.
- Trestman-Matts, A., S. E. Dorris, S. Kumarakrishnan & T. O. Mason (1983): Thermoelectric determination of cation distributions in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 829-834.

- Tucker, P. (1981): Low-temperature magnetic hysteresis properties of multidomain single-crystal titanomagnetite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *54*, 167-172.
- Uyeda S. (1958): Thermo-remanent magnetism as a medium of palaeomagnetism, with special reference to reverse thermo-remanent magnetism, *Jpn. J. Geophys.*, *2*, 1-123.
- Vahle, C. (2005): *Aufbau und Entwicklung des Vulkans Mauna Kea anhand von gesteinsmagnetischen und magneto-mineralischen Untersuchungen an Kernen des "Hawaii Scientific Drilling Project" (HSDP-2)*, Dissertation, Ruprecht Karls Universität, Heidelberg, Germany, 285 p..
- Verwey, E. J. W. (1939): Electronic conduction of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and its transition point at low temperature, *Nature*, *346*, 327.
- Vincent, E. A., J. B. Wright, R. Chevallier & S. Mathieu (1957): Heating experiments on some natural titaniferous magnetites, *Mineral. Mag.*, *31*, 624-655.
- Wanamaker, B. J. & B. M. Moskowitz (1994): Effect of nonstoichiometry on the magnetic and electrical properties of synthetic single crystal  $\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ , *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 983-986.
- Warner, B. N., P. N. Shive, J. L. Allen & C. Terry (1972): A study of the hematite-ilmenite series by the Mössbauer effect, *J. Geomag. Geoelectr.*, *24*, 353-367.
- Waychunas, G. A. (1991): Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides, pp. 11-68, in: Lindsley, D. H. (eds.): *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*, Rev. Min. Vol. 25, Min. Soc. Am., Washington, USA.
- Wechsler, B. A., D. H. Lindsley & C. T. Prewitt (1984): Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ), *Am. Mineral.*, *69*, 754-770.
- Westcott-Lewis, M. F. & L. G. Parry (1971): Magnetism in rhombohedral iron-titanium oxides, *Austral. J. Phys.*, *24*, 719-734.
- Wißmann, S., V. v. Wurmb, F. J. Litterst, R. Dieckmann & K. D. Becker (1998): The temperature-dependent cation distribution in magnetite, *J. Phys. Chem. Solids*, *59*, 321-330.

- Worm, H.-U. (1998): On the superparamagnetic-stable single domain transition for magnetite, and frequency dependence of susceptibility, *Geophys. J. Int.*, *133*, 201-206.
- Worm, H.-U. & M. Jackson (1999): The superparamagnetism of Yucca Mountain Tuff, *J. geophys. Res.*, *104*, 25415-25425.
- Wu, C. C. & T. O. Mason (1981): Thermopower measurement of cation distribution in magnetite, *J. Am. Ceram. Soc.*, *64*, 520-522.
- Zhou, W., R. van der Voo, D. R. Peacor & Y. Zhang (2000): Variable Ti-content and grain size of titanomagnetite as a function of cooling rate in very young MORB, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *179*, 9-20.
- Zou J. M., J. C. H. Spence, W. Petuskey (1990): Charge ordering in magnetite at low temperatures, *Phys. Rev. B*, *42*, 8451-8464.



---

	<b>Anhang</b>	<b>213</b>
<b>A1</b>	<b>Tabellen der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>215</b>
<b>A2</b>	<b>Ausgangsmaterialien</b>	<b>219</b>
A2.1	Fe-Ti-O-System	220
A2.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System/ Kristallisationsexperimente	221
<b>A3</b>	<b>Tabelle der Synthesebedingungen und analytische Ergebnisse</b>	<b>223</b>
A3.1	1100 °C Synthesen	224
A3.1.1	Fe-Ti-O System	224
A3.1.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	226
A3.2	1300 °C Synthesen	227
A3.2.1	Fe-Ti-O System	227
A3.2.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	233
A3.3	Kristallisationsexperimente	237
<b>A4</b>	<b><math>\chi(T)</math>-Messungen an der Kappabrücke</b>	<b>239</b>
A4.1	1100 °C Synthesen	240
A4.1.1	Fe-Ti-O System	240
A4.1.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	241
A4.2	1300 °C Synthesen	242
A4.2.1	Fe-Ti-O System	242
A4.2.2	Fe-Ti±Al±Mg-O System	246
A4.3	Kristallisationsexperimente	248
<b>A5</b>	<b><math>\chi(T)</math>-Messungen an der MPMS</b>	<b>249</b>
A5.1	1100 °C Synthesen	249
A5.2	1300 °C Synthesen	250
<b>A6</b>	<b><math>M_s(T)</math>-Messungen</b>	<b>251</b>
A6.1	1100 °C Synthesen	252

## Anhang

---

A6.2	1300 °C Synthesen	252
<b>A7</b>	<b>SIRM-Messungen</b>	<b>253</b>
A7.1	1100 °C Synthesen	253
A7.2	1300 °C Synthesen	254
<b>A8</b>	<b>Hysterese-Messungen an der VFTB</b>	<b>255</b>
A8.1	1100 °C Synthesen	256
A8.2	1300 °C Synthesen	256
<b>A9</b>	<b>Hysterese-Messungen an der MPMS</b>	<b>257</b>
A9.1	1100 °C Synthesen	257
A9.2	1300 °C Synthesen	258
<b>B1</b>	<b>Artikel</b>	<b>259</b>
<b>B2</b>	<b>Abstracts</b>	<b>261</b>

## A1 Tabelle der verwendeten Abkürzungen

Symbol/ Abkürzung	Erklärung
<b>physikalische Größen und Messwerte</b>	
p	Druck (Einheit: bar)
$f_{O_2}$	Sauerstoffugazität
E/ e.m.f.	elektromotorische Kraft (engl. electromotive force)
T	Temperatur (Einheit: K; °C)
$T_C$	Curie-Temperatur (Einheit: K)
$T_N$	Néel-Temperatur (Einheit: K)
$T_G$	Spinglas-Temperatur (Einheit: K)
$T_B$	Blockungs-Temperatur (Einheit: K)
C	Curie-Konstante (Einheit: $m^3/kg$ )
$\mu_B$	Bohr'sches Magneton (Einheit: $\mu_B = 0.92732 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$ )
$\kappa$	magnetische Volumenssuszeptibilität (dimensionslos)
$\chi$	magnetische Massenssuszeptibilität (Einheit: emu)
$\chi_{\text{out of phase}}$	imaginärer Anteil der magnetischen Massenssuszeptibilität (engl. out of phase susceptibility) (Einheit: emu)
Oe	Oersted, $1\text{Oe} = 79.6 \text{ A/m}$
emu	elektromagnetische Einheit (engl. electromagnetic unit)
A/m	Ampere pro Meter
M	Magnetisierung (Einheit: A/m)
$M_s$	Sättigungsmagnetisierung (Einheit: A/m)
$M_r$	remanente Magnetisierung (Einheit: A/m)
SIRM	remanente Magnetisierung einer Probe, die bei einer bestimmten Temperatur gesättigt wird (engl. saturation isothermal remanent magnetisation) (Einheit: A/m)
H	magnetische Feldstärke (Einheit: A/m; Oe)
$H_c$	Koerzitivfeldstärke (Einheit: A/m; Oe)
$H_{cr}$	koerzitive Remanenz (Einheit: A/m; Oe)

M	molare Masse (Einheit: g/mol)
$V_m$	molares Volumen ( $V_m = M/\rho$ ) (Einheit: mol/m <sup>3</sup> )
m	Masse (Einheit: g)
$\rho$	Dichte (Einheit: kg/m <sup>3</sup> )
Gew% / wt%	Gewichtsprozent/ engl.: weight percent
Vol% / vol%	Volumenprozent/ engl.: volume percent
Mol% / mol%	Molprozent/ engl.: molar percent
Atm% / at%	Atomprozent/ engl.: atomic percent

### Messmethoden

EMS	Elektronenmikrosonde
REM	Rasterelektronenmikroskop
VFTB	(engl. vibrating field translation balance)
MPMS	(engl. magnetic property measurement system)

### Mineralnamen und chemische Parameter

Fe <sup>0</sup>	metallisches Eisen
Wus	Wüstit (Fe <sub>1-x</sub> O)
Tmt	Titanomagnetit-Mischkristallreihe (Fe <sub>3-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>4</sub> )
Mag	Magnetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
Usp	Ulvöspinell (Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> )
Ilm <sub>ss</sub>	Ilmenit-Hämatit-Mischkristallreihe (Fe <sub>2-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> )
Hem	Hämatit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Ilm	Ilmenit (FeTiO <sub>3</sub> )
Psb <sub>ss</sub>	Pseudobrookit (Fe <sub>2-x</sub> Ti <sub>1+x</sub> O <sub>5</sub> )
Psb	Pseudobrookit (Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> )
Ol	Olivin ((Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )
Plag	Plagioklas (Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]-Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ])
Px	Pyroxen ((Mg,Fe,Ca)[Si <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ])
Gl	Glas

X	Zusammensetzung
$X_{Usp}$	molarer Anteil des Ulvöspinell Endgliedes eines Titanomagnetites
$X_{Mag}$	molarer Anteil des Magnetit Endgliedes eines Titanomagnetites
$X_{Ilm}$	molarer Anteil des Ilmenit Endgliedes eines Ilmenit <sub>ss</sub>
$X_{Hem}$	molarer Anteil des Hämatit Endgliedes eines Ilmenit <sub>ss</sub>

### Festkörperpuffer

NNO	Nickel-Nickeloxid (O'Neill & Pownceby, 1993)
WM	Wüstit-Magnetit (O'Neill, 1988)
FMQ	Fayalit-Magnetit-Quarz (O'Neill, 1987)
IW	Eisen-Wüstit (O'Neill, 1988)
CoCoO	Cobalt-Cobaltoxid (O'Neill & Pownceby, 1993)
MH	Magnetit-Hämatit
$\Delta NNO$	$\log f O_2(\text{Experiment}) - \log f O_2(\text{NNO})$
$\Delta FMQ$	$\log f O_2(\text{Experiment}) - \log f O_2(\text{FMQ})$

### Experimentatoren

AU	Angela Ullrich, wissenschaftliche Hilfskraft
HH	Heike Höltzen, Laborassistentin
IG	Ilse Glas, wissenschaftliche Angestellte
MB	Mark Bornefeld, wissenschaftliche Hilfskraft
MF	Meike Fleischhammer, Diplomandin
MK	Martin Käsemann, Diplomand
RE	Ralf Engelmann, Doktorand
RL	Ramona Langner, wissenschaftliche Hilfskraft
SP	Sandra Panienka, wissenschaftliche Hilfskraft
US	Ursula Sauerzapf, Doktorandin
VG	Verena Gastner, wissenschaftliche Hilfskraft



## A2 Ausgangsmaterialien

A2.1 Fe-Ti-O System

A2.2 Fe-Ti±Al±Mg-O System

In den folgenden Tabellen sind die Ausgangsmischungen aufgelistet. Sie sind in verschiedenen Gruppen zusammengefasst (basierend auf den verwendeten Reagenzien der Mischungen) und nach aufsteigendem Ti/(Ti+Fe)-Verhältnis geordnet. Für eine nähere Erklärung der Nomenklatur siehe Abbildung A2.1.

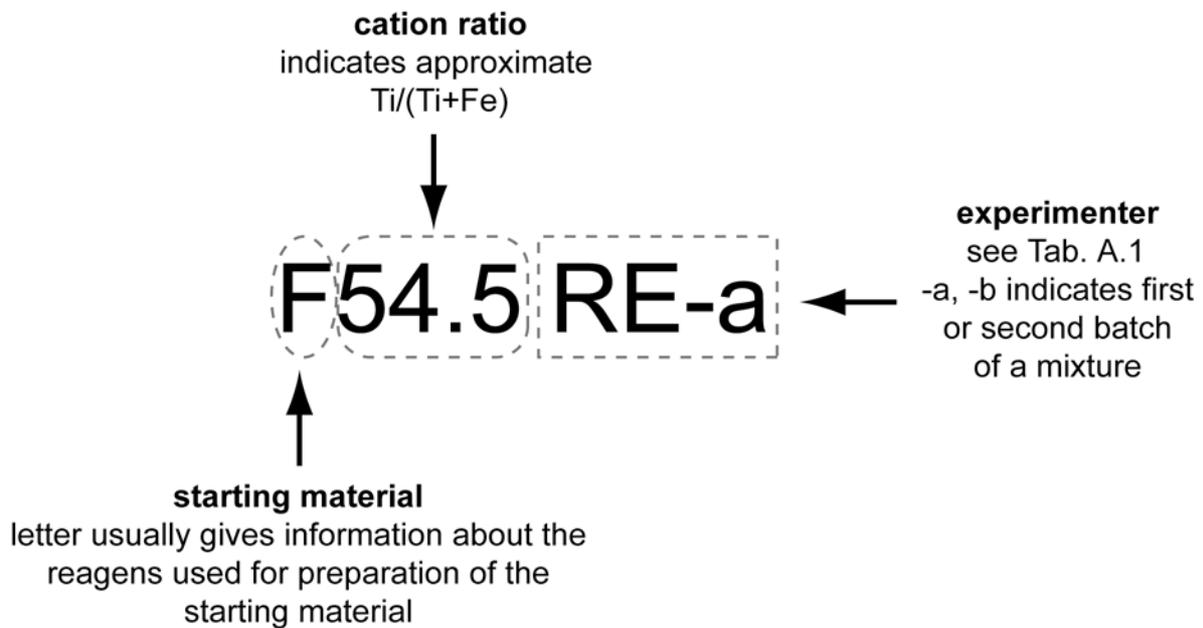


Abbildung A2.1: Nomenklatur der Ausgangsmischungen.

Tabelle A2.1: Ausgangsmischungen im Fe-Ti-O System.

name	(wt%)					(at%)					Ti/(Ti+Fe) (at%)	cat/O % <sup>a</sup>	O/(O+cat) % <sup>b</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sup>o</sup>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Ti	Mg	Al	O			
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sup>o</sup>-TiO<sub>2</sub> - mixtures</b>													
F72Q HH-a	59.37	29.37	11.26	0.00	0.00	29.9	11.6	0.0	0.0	58.5	28.0	70.9	58.5
F69Q HH-a	55.43	32.56	12.01	0.00	0.00	28.7	12.8	0.0	0.0	58.5	31.0	70.9	58.5
P69 MK-a	53.67	32.82	13.52	0.00	0.00	29.0	13.0	0.0	0.0	58.0	31.0	72.4	58.0
P63 MK-a	49.01	38.93	12.06	0.00	0.00	25.8	15.2	0.0	0.0	59.0	37.0	69.5	59.0
IT60 AU-a	43.19	42.48	14.33	0.00	0.00	24.9	16.6	0.0	0.0	58.5	40.0	70.9	58.5
1.31Fe MF	38.85	46.27	14.88	0.00	0.00	23.4	18.0	0.0	0.0	58.6	43.5	70.6	58.6
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> - mixtures</b>													
F100 VG-a	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	40.0	0.0	0.0	0.0	60.0	0.0	66.7	60.0
F97 HH-a	97.00	3.00	0.00	0.00	0.00	38.6	1.2	0.0	0.0	60.2	3.0	66.0	60.2
F92 HH-a	91.99	8.01	0.00	0.00	0.00	36.2	3.1	0.0	0.0	60.6	8.0	64.9	60.6
F92 VG-a	91.99	8.01	0.00	0.00	0.00	36.2	3.1	0.0	0.0	60.6	8.0	64.9	60.6
F90 MB-a	90.00	10.00	0.00	0.00	0.00	35.3	3.9	0.0	0.0	60.8	10.0	64.5	60.8
F90 AU-a	89.99	10.01	0.00	0.00	0.00	35.3	3.9	0.0	0.0	60.8	10.0	64.5	60.8
F83 MB-a	82.99	17.01	0.00	0.00	0.00	32.1	6.6	0.0	0.0	61.3	17.0	63.1	61.3
F83 VG-a	82.99	17.01	0.00	0.00	0.00	32.1	6.6	0.0	0.0	61.3	17.0	63.1	61.3
F80 HH-a	79.99	20.01	0.00	0.00	0.00	30.8	7.7	0.0	0.0	61.5	20.0	62.5	61.5
F80 VG-a	80.00	20.00	0.00	0.00	0.00	30.8	7.7	0.0	0.0	61.5	20.0	62.5	61.5
F76 MK-a	76.49	23.51	0.00	0.00	0.00	29.2	9.0	0.0	0.0	61.8	23.5	61.8	61.8
F76 VG-a	76.63	23.37	0.00	0.00	0.00	29.3	8.9	0.0	0.0	61.8	23.4	61.9	61.8
F72 MK-a	72.36	27.64	0.00	0.00	0.00	27.4	10.5	0.0	0.0	62.1	27.6	61.0	62.1
F72 VG-a	72.36	27.64	0.00	0.00	0.00	27.4	10.5	0.0	0.0	62.1	27.6	61.0	62.1
F72 MK-b	71.99	28.01	0.00	0.00	0.00	27.3	10.6	0.0	0.0	62.1	28.0	61.0	62.1
F69 MK-a	68.99	31.01	0.00	0.00	0.00	26.0	11.7	0.0	0.0	62.3	31.0	60.4	62.3
69Fe MF	68.99	31.01	0.00	0.00	0.00	26.0	11.7	0.0	0.0	62.3	31.0	60.4	62.3
F68 MB-a	67.99	32.01	0.00	0.00	0.00	25.6	12.0	0.0	0.0	62.4	32.0	60.2	62.4
F67 MB-a	66.99	33.02	0.00	0.00	0.00	25.1	12.4	0.0	0.0	62.5	33.0	60.1	62.5
F63 MK-a	62.99	37.01	0.00	0.00	0.00	23.5	13.8	0.0	0.0	62.8	37.0	59.3	62.8
F57 VG-a	56.98	43.02	0.00	0.00	0.00	21.0	15.8	0.0	0.0	63.2	43.0	58.3	63.2
F57 MK-a	56.69	43.31	0.00	0.00	0.00	20.9	15.9	0.0	0.0	63.2	43.3	58.3	63.2
F54.5 RE-a	54.48	45.52	0.00	0.00	0.00	20.0	16.7	0.0	0.0	63.3	45.5	57.9	63.3
F50 HH-a	49.98	50.02	0.00	0.00	0.00	18.2	18.2	0.0	0.0	63.6	50.0	57.1	63.6
F47 MK-a	47.24	52.76	0.00	0.00	0.00	17.1	19.1	0.0	0.0	63.8	52.7	56.7	63.8
F42 MK-a	42.48	57.52	0.00	0.00	0.00	15.2	20.6	0.0	0.0	64.1	57.5	55.9	64.1

<sup>a</sup> cat/O (%): Verhältnis Kation zu Sauerstoff in %<sup>b</sup> O/(O+cat) (%): Verhältnis Sauerstoff zu Summe von Sauerstoff und Kationen in %

Tabelle A2.2: Ausgangsmischungen im Fe-Ti±Al±Mg-O System.

name	(wt%)					(at%)					Ti/(Ti+Fe)%	cat/O % <sup>a</sup>	O/(O+cat) % <sup>b</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sup>o</sup>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Ti	Mg	Al	O			
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+/-Fe<sup>o</sup> - mixtures</b>													
F90A10 AU-a	84.59	9.41	0.00	0.00	6.00	32.1	3.6	0.0	3.6	60.7	10.0	64.7	60.7
F70A2 IG-a	68.59	29.41	0.00	0.00	2.00	25.6	11.0	0.0	1.2	62.2	30.0	60.8	62.2
IT60A2 IG-a	47.01	40.90	10.01	0.00	2.09	23.3	15.6	0.0	1.2	59.8	40.0	67.1	59.8
F59.5A5.5 US-a	56.90	38.84	0.00	0.00	4.27	20.7	14.1	0.0	2.4	62.8	40.6	59.2	62.8
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> -MgO+/-Fe<sup>o</sup> - mixtures</b>													
F70M2 IG-a	68.59	29.41	0.00	2.00	0.00	25.6	11.0	1.5	0.0	61.9	30.0	61.5	61.9
IT60M2 IG-a	47.00	40.90	10.01	2.09	0.00	23.3	15.6	1.6	0.0	59.5	40.0	68.0	59.5
F57.4M10 AU-a	55.64	41.24	0.00	3.12	0.00	20.2	15.0	2.2	0.0	62.5	42.6	59.9	62.5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO+/-Fe<sup>o</sup> - mixtures</b>													
F90M1A1 RL-a	88.19	9.81	0.00	1.00	1.00	34.2	3.8	0.8	0.6	60.6	10.0	65.0	60.6
F85M1A1 RL-a	83.29	14.71	0.00	1.00	1.00	32.0	5.6	0.8	0.6	61.0	15.0	64.0	61.0
IT70M1A1 IG-a	55.24	30.90	11.76	1.05	1.05	28.2	12.1	0.8	0.6	58.3	30.0	71.5	58.3
IT60M1A1 IG-a	47.01	40.90	10.01	1.04	1.04	23.3	15.6	0.8	0.6	59.7	40.0	67.5	59.7
IP46M1A1 IG-a	35.68	54.66	7.59	1.03	1.03	17.1	20.1	0.8	0.6	61.5	54.0	62.7	61.5

<sup>a</sup> cat/O (%): Verhältnis Kation zu Sauerstoff in %<sup>b</sup> O/(O+cat) (%): Verhältnis Sauerstoff zu Summe von Sauerstoff und Kationen in %

Tabelle A2.3: Ausgangsmischung der Kristallisationsexperimente.

name	(wt%)								
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	sum
SC47	48.76	4.87	10.81	16.74	4.27	8.85	2.87	0.64	97.81



## A3 Tabelle der Synthesebedingungen und analytischen Ergebnisse

- A3.1 1100 °C Synthesen
  - A3.1.1 Fe-Ti-O System
  - A3.1.2 Fe-Ti±Al±Mg-O System
- A3.2 1300 °C Synthesen
  - A3.2.1 Fe-Ti-O System
  - A3.2.2 Fe-Ti±Al±Mg-O System
- A3.3 Kristallisationsexperimente

In den folgenden Tabellen sind Informationen zu den Synthesebedingungen sowie die analytischen Ergebnisse aufgelistet. Die Daten wurden in Gruppen, basierend auf der Synthesetemperatur und den verschiedenen chemischen Systemen, zusammengefasst. In den einzelnen Gruppen sind die Proben nach Paragenese und aufsteigendem Ti/(Ti+Fe)-Gehalt geordnet.

Die für die Proben verwendete Nomenklatur enthält Informationen über die Synthesetemperatur, die Ausgangsmischung sowie die Sauerstofffugazität. Für eine nähere Erklärung siehe Abbildung A3.1.

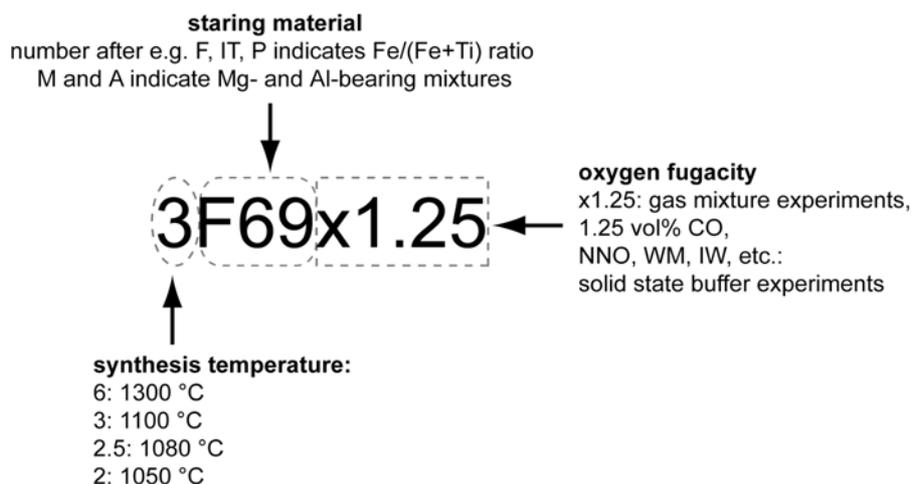


Abbildung A3.1: Nomenklatur der Syntheseprodukte.

Tabelle A3.1: Phasenbeziehungen, Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzungen der Fe-Ti-Oxide im Fe-Ti-O System der 1100 °C Synthesen.

System	Fe-Ti-O										
Sample ID	F76 (c) 3	3F69x1.25	3F69Qe	3F76Qe	F63 (f) 3	F69 (x) 3	F72 (x) 3	F63 (g) 3	3P69WM	3F63x16.5	3F63x30
Phases	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>
T (°C)	1100	1101	1098	1098	1100	1104	1104	1100	1100	1100	1100
t (h)	72	144	120	93	120	72	72	93	144	135	96
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>		1.25	NNO	NNO	FMQ	5.5	5.5	Co/CoO	WM	16.5	30.0
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-7.70	-8.44	-8.90	-8.90	-9.70	-9.76	-9.76	-10.40	-11.00	-10.90	-11.51
ΔNNO <sup>d</sup>	1.24	0.49	0.00	0.00	-0.70	-0.88	-0.88	-1.50	-2.00	-1.96	-2.57
	<b>Tmt</b>										
vol% <sup>e</sup>	52 (6)	41 (2)	48 (3)	85 (3)	36 (1)	71 (1)	86 (3)	47 (2)	81 (2)	56 (2)	66 (5)
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	14.51 (27)	19.55 (12)	21.12 (17)	21.13 (16)	24.48 (18)	26.23 (22)	26.35 (14)	27.83 (23)	29.34 (12)	30.12 (13)	31.88 (16)
FeO <sub>tot</sub>	81.08 (58)	77.36 (32)	75.29 (21)	74.98 (51)	72.62 (54)	71.96 (42)	71.57 (57)	69.89 (47)	69.41 (42)	67.89 (42)	67.50 (74)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.416 (8)	0.556 (3)	0.604 (5)	0.607 (6)	0.698 (6)	0.741 (6)	0.746 (5)	0.791 (7)	0.826 (4)	0.856 (5)	0.894 (8)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	1.168 (15)	0.889 (6)	0.792 (9)	0.787 (11)	0.604 (11)	0.519 (13)	0.508 (11)	0.418 (15)	0.348 (7)	0.289 (11)	0.211 (15)
Fe <sup>2+</sup>	1.416 (8)	1.556 (3)	1.604 (5)	1.607 (6)	1.698 (6)	1.741 (6)	1.746 (5)	1.791 (7)	1.826 (4)	1.856 (5)	1.894 (8)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	13.86 (25)	18.52 (10)	20.14 (15)	20.22 (19)	23.26 (19)	24.69 (21)	24.87 (18)	26.36 (25)	27.54 (12)	28.52 (18)	29.81 (26)
X <sub>Usp</sub> <sup>g</sup>	0.416 (8)	0.556 (3)	0.604 (5)	0.607 (6)	0.698 (6)	0.741 (6)	0.746 (5)	0.791 (7)	0.826 (4)	0.856 (5)	0.894 (8)
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>										
vol% <sup>e</sup>	48 (6)	59 (2)	52 (3)	15 (3)	64 (1)	29 (1)	14 (3)	53 (2)	19 (2)	44 (2)	34 (5)
TiO <sub>2</sub> wt.%	33.98 (36)	39.69 (25)	43.24 (18)	43.18 (24)	47.06 (21)	48.04 (33)	48.28 (34)	49.38 (26)	50.43 (22)	50.37 (17)	51.39 (30)
FeO <sub>tot</sub>	62.18 (51)	57.66 (36)	54.22 (29)	54.15 (35)	51.23 (41)	50.95 (25)	50.91 (45)	49.28 (32)	49.16 (21)	48.93 (20)	48.58 (53)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.659 (5)	0.765 (5)	0.835 (3)	0.835 (3)	0.905 (5)	0.918 (5)	0.920 (6)	0.948 (4)	0.960 (3)	0.961 (3)	0.975 (7)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.682 (11)	0.471 (10)	0.330 (6)	0.330 (7)	0.191 (10)	0.165 (10)	0.159 (12)	0.104 (8)	0.081 (7)	0.077 (6)	0.050 (14)
Fe <sup>2+</sup>	0.659 (5)	0.765 (5)	0.835 (3)	0.835 (3)	0.905 (5)	0.918 (5)	0.920 (6)	0.948 (4)	0.960 (3)	0.961 (3)	0.975 (7)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	32.95 (27)	38.23 (25)	41.76 (15)	41.76 (17)	45.24 (26)	45.89 (25)	46.02 (30)	47.40 (19)	47.98 (17)	48.07 (15)	48.75 (34)
X <sub>Ilm</sub> <sup>h</sup>	0.659 (5)	0.765 (5)	0.835 (3)	0.835 (3)	0.905 (5)	0.918 (5)	0.920 (6)	0.948 (4)	0.960 (3)	0.961 (3)	0.975 (7)
<b>magnetic measurements</b>											
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SIRM		x		x	x	x	x				x
M <sub>s</sub> (T)-curves	x	x		x	x						
Hysteresis loops	x			x	x	x	x				

Fortsetzung Tabelle A3.1:

System	Fe-Ti-O						
Sample ID	3P63IW	3IT60IW	1.31Fe-1100-13.29	3F92x30	3F97a	3F57x0.9	3F50x1.25
Phases	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Wus	Ilm <sub>ss</sub>	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>
T (°C)	1100	1100	1100	1100	1099	1100	1101
t (h)	144	153	120	177	260	144	144
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	IW	IW	IW	30.0	0.0	0.9	1.25
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-13.30	-13.30	-13.30	-11.51	-4.50	8.20	8.40
ΔNNO <sup>d</sup>	-4.40	-4.40	-4.40	-2.57	5.30	0.70	0.50
	<b>Tmt</b>				<b>Pbs<sub>ss</sub></b>		
vol% <sup>e</sup>	66 (2)	55 (4)	36 (4)	38 (3)		29	45
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	34.66 (22)	34.79 (27)	34.96 (17)	80.76 (37)		55.72 (60)	58.31 (76)
FeO <sub>tot</sub>	65.09 (30)	65.08 (40)	63.99 (39)	15.09 (15)		40.82 (45)	38.69 (43)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.971 (4)	0.974 (5)	0.989 (3)	0.431 (4)		1.653 (5)	1.726 (5)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.057 (8)	0.052 (10)	0.024 (6)	1.137 (7)		0.694 (11)	0.548 (10)
Fe <sup>2+</sup>	1.971 (4)	1.974 (5)	1.988 (3)	1.431 (4)		0.653 (5)	0.726 (5)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	32.38 (14)	32.46 (16)	32.95 (10)	14.38 (12)		55.11 (18)	57.54 (17)
X <sub>Usp</sub> <sup>g</sup>	0.971 (4)	0.974 (5)	0.989 (3)	0.431 (4)			
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>			<b>Wus</b>	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>		
vol% <sup>e</sup>	34 (2)	45 (4)	64 (4)	62 (3)	100	71	55
TiO <sub>2</sub> wt.%	52.66 (30)	52.60 (20)	52.15 (20)	95.28 (31)	3.01 (9)	39.55 (22)	45.47 (61)
FeO <sub>tot</sub>	47.91 (31)	47.71 (16)	46.72 (38)	2.37 (6)	87.13 (46)	57.91 (44)	52.70 (64)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.994 (3)	0.996 (2)	0.997 (2)	0.022 (1)	0.060 (2)	0.761 (6)	0.874 (3)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.005 (5)	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.012 (7)	0.009 (4)	0.001 (2)	0.456 (1)	1.879 (4)	0.478 (11)	0.253 (6)
Fe <sup>2+</sup>	0.994 (3)	0.996 (2)	0.997 (2)	0.522 (1)	0.060 (2)	0.761 (6)	0.874 (3)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	49.71 (18)	49.78 (10)	50.09 (17)	2.19 (6)	3.02 (10)	38.05 (28)	43.69 (16)
X <sub>ilm</sub> <sup>h</sup>	0.994 (3)	0.996 (2)	1.002 (4)		0.060 (2)	0.761 (6)	0.874 (3)
<b>magnetic measurements</b>							
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x
SIRM		x					
M <sub>s</sub> (T)-curves				x			
Hysteresis loops				x			

<sup>a</sup> Abkürzungen der Puffer Namen: FMQ, Fayalit-Magnetit-Quarz; IW, Eisen-Wüstit; WM: Wüstit-Magnetit; CoCoO: Cobalt-Colbaltoxid; NNO: Nickel-Nickeloxid.

<sup>b</sup> Volumenprozent von CO in der CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung.

<sup>c</sup> logfO<sub>2</sub>-Werte ermittelt mit einer Zirkonium Zelle oder von Festkörperpuffern; logfO<sub>2</sub>-Werte von Festkörperpuffern von O'Neill (1987) (FMQ); O'Neill (1988) (IW, WM); O'Neill & Pownceby (1993) (MMO, CoCoO).

<sup>d</sup> ΔNNO = logfO<sub>2</sub>(experimentel) - logfO<sub>2</sub>(NNO Puffer).

<sup>e</sup> Mittelwert und Standardabweichung der Volumenanteile der einzelnen Phasen in der Probe. Der Volumenanteil wurde aus 3 bis 6 Bildanalysen ermittelt. Ist keine Standardabweichung angegeben, konnte nur eine Bildanalyse zur Bestimmung des Volumenanteils herangezogen werden.

<sup>f</sup> Mittelwert und Standardabweichung von 10 EMP Analysen.

<sup>g</sup> X<sub>Usp</sub> = 3Ti/(Ti+Fe) (at%).

<sup>h</sup> X<sub>ilm</sub> = 2Ti/(Ti+Fe) (at%).

Tabelle A3.2: Phasenbeziehungen, Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzungen der Fe-Ti-Oxide im Fe-Ti±Al±Mg-O System der 1100 °C Synthesen.

System	Fe-Ti-Al-O				Fe-Ti-Mg-O				Fe-Ti-Al-Mg-O	
Sample ID	3IT60A2 WM	3F59.5A5.5 x16.5	3IT60A2 IW	3F59.5A5.5 x1.25	3F57.4M10 x1.25	3IT60M2 WM	3F57.4M10x 16.5	3IT60M2 IW	3IT60M1A1 WM	3IT60M1A1 IW
Phases	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>
T (°C)	1100	1100	1100	1101	1101	1100	1100	1100	1100	1100
t (h)	330	135	332	144	144	330	135	332	330	330
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	WM	16.5	IW	1.25	1.25	WM	16.5	IW	WM	IW
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-10.94	-10.90	-13.29	-8.64	-8.44	-10.94	-10.90	-13.29	-10.94	-13.29
ΔNNO <sup>d</sup>	-2.01	-1.96	-4.35	0.30	0.49	-2.01	-1.96	-4.35	-2.01	-4.35
	<b>Tmt</b>				<b>Tmt</b>				<b>Tmt</b>	
vol% <sup>e</sup>	42 (8)	48 (10)	55 (13)	10 (18)	13 (11)	39 (10)	45 (4)	58 (4)	57 (8)	68 (5)
TiO <sub>2</sub> wt.%	27.84 (10)	26.17 (16)	33.13 (21)	16.92 (2)	21.19 (16)	28.6 (16)	31.16 (11)	35.37 (18)	28.91 (17)	34.35 (14)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.23 (18)	9.61 (3)	3.19 (28)	9.10 (6)					1.61 (10)	1.29 (5)
FeO <sub>tot</sub>	66.65 (21)	63.82 (36)	63.77 (37)	70.84 (31)	73.17 (29)	67.77 (25)	65.01 (24)	61.99 (30)	67.15 (40)	63.00 (27)
MgO					2.63 (3)	1.69 (3)	2.71 (3)	1.87 (4)	0.86 (3)	0.89 (4)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.769 (2)	0.700 (4)	0.911 (6)	0.462 (1)	0.590 (4)	0.799 (3)	0.859 (2)	0.982 (5)	0.804 (5)	0.953 (4)
Ti <sup>3+</sup>										
Al <sup>3+</sup>	0.183 (8)	0.403 (2)	0.138 (12)	0.389 (1)					0.070 (4)	0.056 (2)
Fe <sup>3+</sup>	0.278 (7)	0.198 (9)	0.040 (8)	0.688 (2)	0.820 (8)	0.402 (6)	0.282 (5)	0.035 (10)	0.321 (11)	0.039 (9)
Fe <sup>2+</sup>	1.769 (2)	1.699 (4)	1.911 (6)	1.461 (2)	1.445 (5)	1.705 (3)	1.711 (2)	1.880 (6)	1.757 (5)	1.904 (5)
Mg <sup>2+</sup>					0.145 (2)	0.094 (2)	0.148 (2)	0.103 (2)	0.048 (2)	0.049 (2)
X <sub>Usp</sub> proj. <sup>f</sup>	0.847 (3)	0.876 (6)	0.979 (4)	0.573 (4)	0.590 (4)	0.799 (3)	0.859 (4)	0.982 (5)	0.834 (5)	0.980 (5)
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>				<b>Ilm<sub>ss</sub></b>				<b>Ilm<sub>ss</sub></b>	
vol% <sup>e</sup>	58 (8)	52 (10)	45 (13)	43 (15)	87 (13)	61 (10)	55 (4)	42 (4)	43 (8)	32 (5)
TiO <sub>2</sub> wt.%	50.38 (28)	50.70 (21)	52.34 (25)	42.12 (26)	45.66 (19)	51.03 (10)	52.45 (18)	53.65 (23)	51.02 (29)	52.79 (24)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25 (5)	0.58 (3)	0.13 (2)	0.85 (2)					0.05 (2)	0.00
FeO <sub>tot</sub>	48.56 (28)	48.22 (34)	47.63 (20)	54.87 (33)	49.53 (21)	46.3 (26)	43.70 (23)	43.83 (18)	47.05 (36)	45.63 (34)
MgO					3.17 (3)	2.19 (3)	3.39 (5)	2.27 (2)	1.08	1.07 (6)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.962 (4)	0.963 (4)	0.992 (2)	0.806 (6)	0.853 (3)	0.955 (2)	0.973 (3)	0.996 (2)	0.967 (6)	0.996 (3)
Ti <sup>3+</sup>								0.008 (5)		
Al <sup>3+</sup>	0.008 (2)	0.017 (1)	0.004 (1)	0.026 (0)					0.001 (1)	
Fe <sup>3+</sup>	0.069 (7)	0.056 (8)	0.012 (4)	0.362 (11)	0.293 (6)	0.090 (4)	0.053 (6)		0.065 (10)	0.004 (6)
Fe <sup>2+</sup>	0.962 (4)	0.963 (4)	0.992 (2)	0.806 (6)	0.736 (4)	0.874 (3)	0.849 (4)	0.912 (2)	0.926 (6)	0.956 (5)
Mg <sup>2+</sup>					0.117 (1)	0.081 (1)	0.125 (2)	0.084 (1)	0.041 (1)	0.040 (2)
X <sub>Ilm</sub> proj. <sup>h</sup>	0.965 (3)	0.972 (4)	0.994 (2)	0.817 (6)	0.834 (3)	0.951 (2)	0.970 (3)	-	0.966 (5)	0.998 (3)
	<b>Pbs<sub>ss</sub></b>				<b>Pbs<sub>ss</sub></b>				<b>Pbs<sub>ss</sub></b>	
vol% <sup>e</sup>				47 (17)						
TiO <sub>2</sub> wt.%				56.73 (40)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2.69 (31)						
Fe <sub>tot</sub> O				37.80 (5)						
MgO				0.01 (1)						
Ti <sup>4+</sup> pfu				1.653 (14)						
Ti <sup>3+</sup>										
Al <sup>3+</sup>				0.123 (14)						
Fe <sup>3+</sup>				0.572 (14)						
Fe <sup>2+</sup>				0.652 (14)						
Mg <sup>2+</sup>										
<b>magnetic measurements</b>										
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SIRM										
M <sub>s</sub> (T)-curves										
Hysteresis loops										

<sup>a</sup> Abkürzungen der Puffer Namen: IW, Eisen-Wüstit; WM: Wüstit-Magnetit.

<sup>b</sup> Volumenprozent von CO in der CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung.

<sup>c</sup> logfO<sub>2</sub>-Werte ermittelt mit einer Zirkonium Zelle oder von Festkörperpuffer; logfO<sub>2</sub>-Werte von Festkörperpuffern von O'Neill (1988) (IW, WM).

<sup>d</sup> ΔNNO = logfO<sub>2</sub>(experimentel) - logfO<sub>2</sub>(NNO Puffer).

<sup>e</sup> Mittelwert und Standardabweichung der Volumenanteile der einzelnen Phasen in der Probe. Der Volumenanteil wurde aus 3 bis 6 Bildanalysen ermittelt. Ist keine Standardabweichung angegeben, konnte nur eine Bildanalyse zur Bestimmung des Volumenanteils herangezogen werden.

<sup>f</sup> X<sub>Usp</sub> proj. = Ti/(Ti+Fe<sup>3+</sup>/2) (at%).

<sup>g</sup> X<sub>Ilm</sub> proj. = Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>/2) (at%).

Tabelle A3.3: Phasenbeziehungen, Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzungen der Fe-Ti-Oxide im Fe-Ti-O System der 1300 °C Synthesen.

System	Fe-Ti-O										
Sample ID	6F92x0	6F92x0.15b	6F87x0.15b	6F80x0.5a	6F80x0.75b	6F76x0.75b	6F72x1.5	6F69x1.5	6F67x2.4	6F72x2.4	6F76x3.4
Phases	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>
T (°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1302	1302	1299	1299	1299
t (h)	25	22	22	40	24	23.5	24	24	25	25	47
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	0.0	0.15	0.15	0.5	0.75	0.75	1.5	1.5	2.4	2.4	3.4
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-3.35	-3.91	-3.91	-4.82	-5.24	-5.24	-5.88	-5.88	-6.40	-6.40	-6.69
ΔNNO <sup>d</sup>	3.34	2.75	2.75	1.86	1.44	1.44	0.79	0.79	0.30	0.30	0.01
	<b>Tmt</b>										
vol% <sup>e</sup>	61 (1)	89 (3)	59 (3)	59 (6)	79 (2)	61 (6)	53	29	31	80 (2)	96 (1)
TiO <sub>2</sub> wt.%	2.92 (6)	5.96 (7)	6.03 (9)	11.02 (13)	15.03 (14)	15.11 (12)	18.92 (15)	18.97 (11)	22.24 (16)	22.21 (13)	24.02 (12)
FeO <sub>tot</sub>	89.12 (37)	88.53 (33)	88.45 (34)	81.25 (63)	80.99 (33)	80.92 (31)	75.64 (28)	75.86 (49)	75.65 (26)	75.50 (16)	73.41 (56)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.084 (2)	0.169 (2)	0.173 (3)	0.327 (5)	0.429 (4)	0.429 (4)	0.551 (4)	0.551 (4)	0.627 (4)	0.628 (3)	0.682 (5)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	1.828 (4)	1.657 (4)	1.653 (5)	1.348 (9)	1.142 (9)	1.140 (7)	0.898 (8)	0.898 (8)	0.746 (9)	0.745 (7)	0.636 (10)
Fe <sup>2+</sup>	1.086 (2)	1.171 (2)	1.173 (3)	1.326 (5)	1.429 (4)	1.431 (4)	1.551 (4)	1.551 (4)	1.627 (4)	1.628 (3)	1.682 (5)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	2.80 (10)	5.64 (8)	5.78 (9)	10.89 (8)	14.30 (14)	14.30 (14)	18.36 (13)	18.36 (14)	20.91 (12)	20.92 (11)	22.73 (17)
X <sub>U<sub>50</sub></sub> <sup>g</sup>	0.084 (2)	0.169 (2)	0.173 (2)	0.327 (5)	0.429 (4)	0.429 (4)	0.551 (4)	0.551 (4)	0.627 (4)	0.628 (3)	0.682 (5)
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>										
vol% <sup>e</sup>	39 (1)	11 (3)	41 (3)	41 (6)	21 (2)	39 (6)	47	71	69	20 (2)	4 (1)
TiO <sub>2</sub> wt.%	15.09 (12)	22.33 (21)	22.17 (20)	28.49 (20)	33.43 (18)	33.45 (18)	36.77 (18)	36.70 (43)	39.94 (11)	39.79 (16)	41.47 (28)
FeO <sub>tot</sub>	75.78 (50)	71.55 (22)	71.74 (36)	63.65 (36)	62.46 (43)	62.70 (30)	58.26 (41)	58.22 (68)	57.83 (29)	57.91 (31)	55.19 (33)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.304 (2)	0.438 (3)	0.435 (3)	0.574 (4)	0.650 (5)	0.648 (3)	0.724 (4)	0.724 (4)	0.766 (3)	0.764 (3)	0.806 (3)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	1.393 (5)	1.123 (7)	1.130 (6)	0.852 (9)	0.700 (10)	0.703 (6)	0.552 (8)	0.553 (7)	0.468 (5)	0.472 (6)	0.387 (7)
Fe <sup>2+</sup>	0.304 (2)	0.438 (3)	0.435 (3)	0.574 (4)	0.650 (5)	0.648 (3)	0.724 (4)	0.724 (4)	0.766 (3)	0.764 (3)	0.806 (3)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	15.19 (12)	21.91 (9)	21.75 (15)	28.70 (12)	32.49 (16)	32.42 (8)	36.20 (21)	36.18 (19)	38.31 (13)	38.19 (14)	40.32 (12)
X <sub>Ilm</sub> <sup>h</sup>	0.304 (2)	0.438 (3)	0.435 (5)	0.574 (4)	0.650 (5)	0.648 (3)	0.724 (4)	0.724 (4)	0.766 (3)	0.764 (3)	0.806 (3)
<b>magnetic measurements</b>											
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SIRM										x	
M <sub>s</sub> (T)-curves	x	x		x		x	x			x	x
Hysteresis loops	x	x		x		x	x			x	x

Fortsetzung Tabelle A3.3:

System	Fe-Ti-O										
Sample ID	6F72x3.4	6F72x4.4	F72 (f) 6	6F67x8	6F63x8	<sup>69</sup> Fe-1300-7.85	6F57x18	6F63x34	6F57x34	6IT60x49	6F57x66
Phases	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>
T (°C)	1299	1300	1300	1300	1300	1300	1301	1300	1300	1300	1299
t (h)	47	20	22	44	44	24	24	28	28	24	18
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	3.4	4.4	5.8	8.0	8.0	8.2	18.0	34.0	34.0	49.0	66.0
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-6.69	-6.95	-7.07	-7.38	-7.38	-7.73	-8.32	-9.07	-9.07	-9.70	-10.15
ΔNNO <sup>d</sup>	0.01	-0.26	-0.38	-0.69	-0.69	-1.04	-1.64	-2.38	-2.38	-3.01	-3.46
	<b>Tmt</b>										
vol% <sup>e</sup>	80 (4)	75 (7)	86	63	35 (1)	81	24 (6)	63 (5)	26 (13)	39 (5)	40 (5)
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	24.09 (12)	26.03 (13)	26.70 (17)	28.71 (16)	28.45 (21)	28.47 (18)	31.95 (16)	34.07 (16)	34.15 (18)	35.38 (14)	36.42 (20)
FeO <sub>tot</sub>	73.25 (36)	72.43 (33)	70.81 (52)	70.23 (24)	69.14 (31)	66.59 (38)	66.39 (26)	64.84 (22)	64.78 (35)	62.86 (28)	63.05 (19)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.685 (4)	0.733 (4)	0.760 (6)	0.806 (4)	0.810 (7)	0.833 (5)	0.906 (4)	0.963 (3)	0.965 (3)	0.992 (4)	0.984 (4)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016 (8)	0.042 (8)
Fe <sup>3+</sup>	0.631 (8)	0.535 (8)	0.481 (11)	0.387 (7)	0.380 (13)	0.334 (10)	0.188 (8)	0.075 (6)	0.070 (5)	0.000 (0)	0.000
Fe <sup>2+</sup>	1.685 (4)	1.733 (4)	1.760 (6)	1.806 (4)	1.810 (7)	1.833 (5)	1.906 (4)	1.963 (3)	1.965 (3)	1.992 (4)	1.974 (4)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	22.82 (12)	24.42 (13)	25.32 (18)	26.88 (12)	27.01 (22)	27.77 (17)	30.20 (13)	32.09 (10)	32.16 (9)	33.60 (14)	34.19 (17)
X <sub>Usp</sub> <sup>g</sup>	0.685 (4)	0.733 (4)	0.760 (6)	0.806 (4)	0.810 (7)	0.833 (5)	0.906 (4)	0.963 (3)	0.965 (3)	1.008 (4)	1.026 (5)
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>										
vol% <sup>e</sup>	20 (4)	25 (7)	14	37	65 (1)	19	76 (6)	37 (5)	74 (13)	61 (5)	60 (5)
TiO <sub>2</sub> wt.%	41.46 (19)	43.17 (24)	44.48 (23)	45.73 (18)	45.42 (23)	45.33 (19)	49.42 (19)	51.08 (20)	51.08 (21)	52.26 (33)	52.63 (30)
FeO <sub>tot</sub>	55.96 (32)	55.38 (34)	53.88 (42)	53.44 (28)	52.50 (39)	49.55 (41)	49.21 (37)	48.24 (16)	47.91 (37)	46.55 (41)	46.70 (27)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.800 (3)	0.824 (4)	0.852 (3)	0.870 (3)	0.875 (4)	0.903 (4)	0.949 (5)	0.975 (3)	0.979 (3)	0.995 (5)	0.993 (3)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010 (11)	0.013 (7)
Fe <sup>3+</sup>	0.401 (6)	0.352 (8)	0.296 (7)	0.261 (7)	0.250 (8)	0.195 (8)	0.102 (10)	0.049 (5)	0.042 (6)	0.000 (0)	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.800 (3)	0.824 (4)	0.852 (3)	0.870 (3)	0.875 (4)	0.903 (4)	0.949 (5)	0.975 (3)	0.979 (3)	0.995 (5)	0.993 (3)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	39.99 (15)	41.21 (21)	42.61 (16)	43.48 (17)	43.75 (21)	45.13 (16)	47.45 (25)	48.77 (13)	48.95 (16)	50.25 (14)	50.33 (19)
X <sub>Ilm</sub> <sup>h</sup>	0.800 (3)	0.824 (4)	0.852 (3)	0.870 (3)	0.875 (4)	0.903 (4)	0.949 (5)	0.975 (3)	0.979 (3)	1.005 (3)	1.007 (3)
<b>magnetic measurements</b>											
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SIRM							x		x		
M <sub>s</sub> (T)-curves		x									
Hysteresis loops		x									

Fortsetzung Tabelle A3.3:

System	Fe-Ti-O											
Sample ID	6F100x0	6F100x2.4	6F97x0	6F72qx71	6F69x81	6F69x81.5	8F68x81	6F67x81	6F97x10	6F97x11	6F97x12	
Phases	Tmt	Tmt+Wus	Tmt+Wus	Tmt+Wus								
T (°C)	1300	1300	1300	1299	1300	1299	1300	1300	1300	1300	1300	
t (h)	25	45	25	25	25	51	25	25	26	27.5	23	
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	0.0	2.4	0.0	71.0	81.0	81.5	81.0	81.0	10.0	11.0	12.0	
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-3.35	-6.40	-3.35	-10.40	-10.88	-10.90	-10.88	-10.88	-7.70	-7.80	-7.94	
ΔNNO <sup>d</sup>	3.34	0.29	3.34	-3.10	-4.19	-4.20	-4.19	-4.19	-1.10	-1.20	-1.26	
	<b>Tmt</b>											
vol% <sup>e</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	75	39	56 (5)	
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	0.03 (1)	0.03 (1)	2.81 (5)	29.98 (11)	32.99 (18)	33.35 (18)	34.14 (15)	35.23 (11)	3.84 (5)	5.77 (7)	7.22 (6)	
FeO <sub>tot</sub>	95.17 (39)	95.25 (35)	92.69 (59)	68.35 (56)	66.22 (35)	65.55 (72)	65.40 (14)	64.48 (28)	89.74 (37)	88.10 (29)	87.20 (32)	
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.000 (0)	0.000 (0)	0.080 (2)	0.849 (5)	0.928 (6)	0.942 (8)	0.959 (3)	0.989 (3)	0.111 (1)	0.167 (2)	0.208 (2)	
Ti <sup>3+</sup>	0.000 (0)	0.000 (0)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe <sup>3+</sup>	2.000 (1)	2.000 (1)	1.841 (3)	0.303 (10)	0.144 (12)	0.117 (16)	0.083 (7)	0.023 (7)	1.778 (3)	1.666 (5)	1.584 (4)	
Fe <sup>2+</sup>	1.000 (0)	1.000 (0)	1.080 (2)	1.849 (5)	1.928 (6)	1.942 (8)	1.958 (3)	1.988 (3)	1.111 (1)	1.167 (2)	1.208 (2)	
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	0.00	0.00	2.65 (5)	28.29 (16)	30.94 (20)	31.39 (11)	31.95 (11)	32.95 (11)	3.71 (5)	5.57 (8)	6.93 (7)	
X <sub>Usp</sub> <sup>g</sup>	0.000 (0)	0.000 (0)	0.080 (2)	0.849 (5)	0.928 (6)	0.942 (8)	0.959 (3)	0.989 (3)	0.111 (1)	0.167 (2)	0.208 (2)	
	<b>Wus</b>											
vol% <sup>e</sup>										25	61	44 (5)
TiO <sub>2</sub> wt.%										0.91 (4)	1.45 (4)	1.55 (26)
FeO <sub>tot</sub>										96.18 (70)	95.61 (83)	95.72 (64)
Ti <sup>4+</sup> pfu										0.008 (0)	0.013 (0)	0.014 (2)
Ti <sup>3+</sup>										0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>										0.483 (1)	0.473 (1)	0.471 (5)
Fe <sup>2+</sup>										0.508 (0)	0.513 (0)	0.514 (2)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>										0.84 (4)	1.34 (4)	1.43 (24)
X <sub>ilm</sub> <sup>h</sup>												
<b>magnetic measurements</b>												
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
SIRM												
M <sub>s</sub> (T)-curves		x								x		
Hysteresis loops		x								x		

## Fortsetzung Tabelle A3.3:

System	Fe-Ti-O										
Sample ID	6F92x14	6F92x18	iIT90x18	6F90x23.5	6F87x23.5	6F87x34	6F80x34	6F83ax34	6F83ax49	6F87x66	6F83x66
Phases	Tmt+Wus										
T (°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
t (h)	23	52	52	22	22	20	20	20	24	25	25
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	14.0	18.0	18.0	23.5	23.5	34.0	34.0	34.0	49.0	66.0	66.0
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-8.10	-8.32	-8.32	-8.59	-8.59	-9.06	-9.06	-9.06	-9.70	-10.15	-10.15
ΔNNO <sup>d</sup>	-1.50	-1.64	-1.64	-1.90	-1.90	-2.37	-2.37	-2.37	-3.01	-3.46	-3.46
	<b>Tmt</b>										
vol% <sup>e</sup>	76	46	66	60 (5)	76 (4)	40 (6)	81 (5)	75 (5)	62 (6)	16 (4)	42 (11)
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	10.12 (9)	13.97 (10)	14.07 (7)	16.67 (11)	16.74 (9)	21.96 (10)	22.23 (20)	22.28 (18)	24.83 (12)	28.43 (20)	28.55 (10)
FeO <sub>tot</sub>	84.62 (28)	81.30 (35)	81.59 (31)	79.55 (42)	79.40 (41)	74.90 (31)	74.77 (32)	74.91 (29)	71.93 (34)	70.25 (30)	70.15 (26)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.291 (3)	0.401 (3)	0.403 (2)	0.476 (3)	0.478 (2)	0.626 (3)	0.633 (4)	0.633 (4)	0.711 (4)	0.800 (5)	0.804 (4)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	1.418 (5)	1.197 (6)	1.195 (4)	1.049 (7)	1.044 (5)	0.748 (5)	0.735 (9)	0.734 (8)	0.579 (7)	0.399 (10)	0.392 (7)
Fe <sup>2+</sup>	1.291 (3)	1.401 (3)	1.403 (2)	1.476 (3)	1.478 (2)	1.626 (3)	1.633 (4)	1.633 (4)	1.711 (4)	1.800 (5)	1.804 (4)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	9.71 (9)	13.38 (10)	13.42 (6)	15.85 (12)	15.94 (10)	20.87 (15)	21.09 (15)	21.10 (13)	23.69 (12)	26.68 (15)	26.79 (12)
X <sub>Usp</sub> <sup>g</sup>	0.291 (3)	0.401 (3)	0.403 (2)	0.476 (3)	0.478 (2)	0.626 (3)	0.633 (4)	0.633 (4)	0.711 (4)	0.800 (5)	0.804 (4)
	<b>Wus</b>										
vol% <sup>e</sup>	24	54	34	40 (5)	24 (4)	60 (6)	19 (5)	25 (5)	38 (6)	84 (4)	58 (11)
TiO <sub>2</sub> wt.%	2.64 (19)	3.62 (16)	3.37 (18)	4.61 (8)	4.82 (9)	6.33 (17)	6.61 (35)	6.63 (27)	7.67 (20)	8.90 (38)	8.64 (30)
FeO <sub>tot</sub>	94.34 (74)	93.57 (52)	93.62 (47)	93.02 (27)	92.73 (35)	91.48 (44)	91.39 (60)	91.45 (41)	89.44 (29)	89.97 (56)	90.15 (58)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.025 (2)	0.034 (2)	0.031 (2)	0.043 (1)	0.045 (1)	0.059 (2)	0.061 (3)	0.061 (3)	0.072 (2)	0.082 (4)	0.079 (3)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.451 (4)	0.433 (3)	0.437 (3)	0.415 (2)	0.411 (2)	0.383 (3)	0.378 (7)	0.378 (5)	0.357 (3)	0.337 (7)	0.341 (6)
Fe <sup>2+</sup>	0.525 (2)	0.534 (2)	0.531 (2)	0.543 (1)	0.545 (1)	0.559 (2)	0.561 (3)	0.561 (3)	0.572 (2)	0.582 (4)	0.579 (3)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	2.46 (19)	3.36 (15)	3.13 (17)	4.27 (16)	4.46 (9)	5.86 (16)	6.10 (34)	6.12 (25)	7.16 (17)	8.17 (36)	7.94 (29)
X <sub>lim</sub> <sup>h</sup>											
<b>magnetic measurements</b>											
χ(T)-curves	x	x	x	x	x		x	x	x		x
SIRM						x				x	
M <sub>s</sub> (T)-curves	x	x	x				x				
Hysteresis loops	x	x	x				x				

Fortsetzung Tabelle A3.3:

System	Fe-Ti-O										
Sample ID	6F76x66	6F80x81	6F68x85	6F97x23.5	6IT60x2.4	6F54.5x7.2	6F50x59	6F57x0.75	6F50x1.5	6F50x2.4	6F50x3.4
Phases	Tmt+Wus	Tmt+Fe°	Tmt+Fe°	Wus	llm <sub>ss</sub>	llm <sub>ss</sub>	llm <sub>ss</sub>	llm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>			
T (°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1301	1302	1299	1299
t (h)	25	25	30	22	69	24	44	40	24	25	47
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	66.0	81.0	85.0	23.5	2.4	7.2	59.0	0.75	1.5	2.4	3.4
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-10.15	-10.88	-11.09	-8.59	-6.40	-7.50	-10.05	-5.24	-5.88	-6.40	-6.69
ΔNNO <sup>d</sup>	-3.46	-4.19	-4.40	-1.90	0.30	-0.81	-3.36	1.44	0.79	0.30	0.01
	<b>Tmt</b>			<b>Pbs<sub>ss</sub></b>							
vol% <sup>e</sup>	67 (1)	87 (2)	98 (0)					50	68	56	47
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	28.85 (15)	32.17 (23)	35.58 (27)					52.16 (20)	55.29 (21)	58.49 (20)	59.85 (21)
FeO <sub>tot</sub>	69.90 (28)	66.96 (44)	63.86 (24)					42.96 (34)	41.18 (30)	39.39 (20)	38.23 (22)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.812 (3)	0.905 (8)	0.994 (3)					1.566 (6)	1.665 (7)	1.715 (3)	1.754 (3)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.007 (8)					0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.376 (6)	0.190 (15)	0.004 (7)					0.868 (12)	0.675 (8)	0.569 (7)	0.492 (8)
Fe <sup>2+</sup>	1.812 (3)	1.905 (8)	1.994 (3)					0.566 (6)	0.660 (7)	0.715 (3)	0.754 (3)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	27.07 (10)	30.17 (25)	33.38 (25)					52.20 (20)	55.47 (24)	57.18 (11)	58.47 (9)
X <sub>Usp</sub> <sup>g</sup>	0.812 (3)	0.905 (8)	1.001 (8)								
	<b>Wus</b>			<b>Wus</b>				<b>llm<sub>ss</sub></b>			
vol% <sup>e</sup>	33 (1)			100	100	100	100	50	32	44	53
TiO <sub>2</sub> wt.%	8.89 (22)			3.26 (11)	41.66 (27)	47.77 (23)	53.15 (20)	35.02 (18)	38.92 (20)	42.29 (24)	43.82 (22)
FeO <sub>tot</sub>	90.05 (45)			94.10 (53)	55.40 (30)	50.62 (28)	46.33 (23)	59.80 (30)	57.75 (25)	55.69 (22)	54.49 (25)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.081 (2)			0.030 (1)	0.807 (4)	0.918 (4)	0.984 (2)	0.690 (2)	0.767 (2)	0.812 (3)	0.839 (4)
Ti <sup>3+</sup>	0.000			0.000	0.000	0.000	0.031 (4)	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.337 (4)			0.440 (2)	0.386 (8)	0.164 (8)	0.000 (0)	0.620 (4)	0.466 (5)	0.377 (7)	0.321 (6)
Fe <sup>2+</sup>	0.581 (2)			0.530 (1)	0.807 (4)	0.918 (4)	0.984 (2)	0.690 (2)	0.767 (2)	0.812 (3)	0.839 (4)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	8.15 (21)			3.02 (11)	40.34 (14)	45.90 (15)	50.78 (9)	34.49 (9)	38.35 (18)	40.58 (16)	41.97 (17)
X <sub>lim</sub> <sup>h</sup>				0.807 (4)	0.918 (4)	1.016 (2)	0.690 (2)	0.767 (2)	0.812 (3)	0.839 (3)	
<b>magnetic measurements</b>											
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SIRM					x	x				x	
M <sub>s</sub> (T)-curves											
Hysteresis loops					x	x					

Fortsetzung Tabelle A3.3:

System	Fe-Ti-O					
Sample ID	6F50x4.4	6F47x7	6F47x8	F42(g)6	6F42x34a	6F42x85
Phases	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>					
T (°C)	1300	1300	1300	1300	1301	1300
t (h)	20	60	44	25	22	30
Buffer <sup>a</sup> or CO (vol.%) <sup>b</sup>	4.4	7.0	8.0	10.3	34.0	85.0
log f O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-6.95	-7.24	-7.38	-7.63	-9.07	-11.09
ΔNNO <sup>d</sup>	-0.26	-0.55	-0.69	-0.94	-2.39	-4.40
	<b>Pbs<sub>ss</sub></b>					
vol% <sup>e</sup>	41	46	6	70	51	13
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	61.21 (27)	62.73 (28)	63.16 (18)	64.40 (34)	67.53 (44)	73.16 (38)
FeO <sub>tot</sub>	37.06 (18)	35.13 (29)	35.38 (30)	34.66 (27)	31.78 (31)	27.68 (16)
Ti <sup>4+</sup> pfu	1.793 (5)	1.849 (6)	1.848 (6)	1.877 (7)	1.969 (7)	1.889 (5)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.223 (11)
Fe <sup>3+</sup>	0.414 (9)	0.302 (13)	0.303 (12)	0.247 (13)	0.062 (15)	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.793 (5)	0.849 (6)	0.848 (6)	0.877 (7)	0.969 (7)	0.889 (5)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	59.78 (15)	61.63 (21)	61.61 (20)	62.55 (22)	65.64 (25)	70.38 (18)
X <sub>Usp</sub> <sup>g</sup>						
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>					
vol% <sup>e</sup>	59	54	94	30	49	87
TiO <sub>2</sub> wt.%	45.34 (24)	47.40 (18)	47.79 (15)	49.65 (31)	52.49 (23)	56.21 (19)
FeO <sub>tot</sub>	53.29 (37)	50.62 (28)	50.40 (27)	49.71 (38)	46.94 (32)	44.29 (24)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.867 (6)	0.914 (3)	0.920 (3)	0.946 (6)	0.997 (3)	0.934 (3)
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006 (6)	0.132 (7)
Fe <sup>3+</sup>	0.266 (11)	0.171 (6)	0.159 (6)	0.107 (12)	0.000 (1)	0.000 (0)
Fe <sup>2+</sup>	0.867 (6)	0.914 (3)	0.920 (3)	0.946 (6)	0.997 (3)	0.934 (3)
Ti/(Ti+Fe) (at%) <sup>f</sup>	43.35 (28)	45.71 (14)	46.02 (15)	47.31 (30)	50.15 (17)	53.30 (17)
X <sub>Ilm</sub> <sup>h</sup>	0.867 (6)	0.914 (3)	0.920 (3)	0.946 (6)	1.003 (3)	1.066 (3)
<b>magnetic measurements</b>						
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x
SIRM	x	x	x	x	x	x
M <sub>s</sub> (T)-curves						x
Hysteresis loops						x

<sup>a</sup> Abkürzungen der Puffer Namen: FMQ, Fayalit-Magnetit-Quarz; IW, Eisen-Wüstit; WM: Wüstit-Magnetit; CoCoO: Cobalt-Colbaltoxid; NNO: Nickel-Nickeloxid.

<sup>b</sup> Volumenprozent von CO in der CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung.

<sup>c</sup> logfO<sub>2</sub>-Werte ermittelt mit einer Zirkonium Zelle oder von Festkörperpuffern; logfO<sub>2</sub>-Werte von Festkörperpuffern von O'Neill (1987) (FMQ); O'Neill (1988) (IW, WM); O'Neill & Pownceby (1993) (MMO, CoCoO).

<sup>d</sup> ΔNNO = logfO<sub>2</sub>(experimentel) - logfO<sub>2</sub>(NNO Puffer).

<sup>e</sup> Mittelwert und Standardabweichung der Volumenanteile der einzelnen Phasen in der Probe. Der Volumenanteil wurde aus 3 bis 6 Bildanalysen ermittelt. Ist keine Standardabweichung angegeben, konnte nur eine Bildanalyse zur Bestimmung des Volumenanteils herangezogen werden.

<sup>f</sup> Mittelwert und Standardabweichung von 10 EMP Analysen.

<sup>g</sup> X<sub>Usp</sub> = 3Ti/(Ti+Fe) (at%).

<sup>h</sup> X<sub>Ilm</sub> = 2Ti/(Ti+Fe) (at%).

Tabelle A3.4: Phasenbeziehungen, Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzungen der Fe-Ti-Oxide im Fe-Ti±Al±Mg-O System der 1300 °C Synthesen.

System	Fe-Ti-Al-O									
Sample ID	6F70A2 x1.5	6IT60A2 x28	6IT60A2 x55	6IT60A2 x1.5a	6IT60A2 x6a	6F59.5A5.5 x18	6F59.5A5.5 x34	6F59.5A5.5 x66	6F59.5A5.5 x8	
Phases	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	Tmt+Pbs <sub>ss</sub>					
T (°C)	1300	1300	1300	1300	1299	1301	1300	1299	1300	1300
t (h)	53	48	46	53	<61	24	>28	18	44	
CO (vol.%) <sup>a</sup>	1.5	28.0	55.0	1.5	6.0	18.0	34.0	66.0	8.0	
log f O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-5.97	-8.81	-9.79	-5.96	-7.23	-8.32	-9.07	-10.23	-7.38	
ΔNNO <sup>c</sup>	0.72	-2.13	-3.10	0.73	-0.53	-1.64	-2.39	-3.53	-0.69	
	<b>Tmt</b>									
vol% <sup>d</sup>	44 (5)	52 (7)	60 (4)	9 (1)	24	56	66	63	60	
TiO <sub>2,tot</sub> wt.%	18.95 (17)	31.96 (23)	34.54 (28)	18.85 (17)	26.27 (16)	30.10 (9)	31.63 (17)	33.73 (11)	26.91 (25)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.42 (4)	3.03 (2)	2.75 (4)	3.82 (4)	3.98 (4)	5.00 (10)	5.85 (5)	6.48 (7)	4.79 (16)	
FeO <sub>tot</sub>	74.69 (30)	63.49 (30)	61.57 (20)	74.13 (35)	67.69 (30)	64.45 (39)	61.55 (34)	59.50 (30)	67.09 (24)	
MgO										
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.530 (4)	0.894 (5)	0.914 (6)	0.527 (4)	0.731 (4)	0.824 (3)	0.869 (4)	0.804 (3)	0.740 (7)	
Ti <sup>3+</sup>			0.052 (12)					0.116 (6)		
Al <sup>3+</sup>	0.150 (2)	0.133 (1)	0.121 (2)	0.168 (2)	0.174 (2)	0.230 (5)	0.252 (2)	0.277 (3)	0.207 (6)	
Fe <sup>3+</sup>	0.790 (9)	0.080 (11)	0.000 (0)	0.778 (9)	0.364 (8)	0.138 (9)	0.011 (8)	0.000 (0)	0.312 (10)	
Fe <sup>2+</sup>	1.300 (4)	1.893 (5)	1.914 (6)	1.526 (4)	1.731 (4)	1.824 (3)	1.868 (4)	1.804 (3)	1.740 (7)	
Mq <sup>2+</sup>										
X <sub>Usp</sub> proj. <sup>e</sup>	0.572 (4)	0.957 (6)	-	0.575 (5)	0.801 (4)	0.923 (2)	0.994 (4)	-	0.826 (6)	
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>									
vol% <sup>d</sup>	56 (5)	48 (7)	40 (4)	63 (2)	71	19	26	32		
TiO <sub>2</sub> wt.%	38.18 (17)	50.51 (33)	52.19 (33)	38.02 (25)	44.76 (24)	49.56 (12)	51.14 (24)	52.96 (19)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13 (3)	0.59 (2)	0.49 (2)	1.28 (2)	1.25 (2)	1.17 (3)	1.08 (3)	1.22 (1)		
FeO <sub>tot</sub>	58.04 (40)	47.70 (22)	46.32 (19)	57.38 (34)	52.07 (30)	48.15 (27)	47.08 (31)	45.54 (14)		
MgO										
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.730 (3)	0.967 (4)	0.986 (5)	0.732 (3)	0.856 (4)	0.944 (4)	0.972 (3)	0.960 (3)		
Ti <sup>3+</sup>			0.013 (9)					0.044 (6)		
Al <sup>3+</sup>	0.030 (1)	0.018 (1)	0.015 (1)	0.039 (1)	0.037 (1)	0.035 (1)	0.032 (1)	0.036 (0)		
Fe <sup>3+</sup>	0.500 (7)	0.049 (7)	0.000 (0)	0.497 (7)	0.251 (9)	0.076 (8)	0.023 (7)	0.000 (0)		
Fe <sup>2+</sup>	0.730 (4)	0.967 (4)	0.986 (5)	0.732 (4)	0.856 (4)	0.944 (4)	0.972 (3)	0.960 (3)		
Mq <sup>2+</sup>										
X <sub>ilm</sub> proj. <sup>f</sup>	0.743 (4)	0.975 (4)	-	0.747 (4)	0.872 (4)	0.961 (4)	0.988 (3)	-		
	<b>Pbs<sub>ss</sub></b>									
vol% <sup>d</sup>				29 (2)	5	25	8	5	39	
TiO <sub>2</sub> wt.%				39.46 (24)	44.76 (24)	63.62 (19)	65.26 (23)	67.28 (21)	61.16 (26)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2.89 (2)	1.25 (2)	3.76 (30)	4.07 (5)	4.61 (8)	3.33 (12)	
Fe <sub>tot</sub> O				54.31 (15)	52.07 (30)	31.42 (27)	29.91 (18)	27.76 (19)	34.15 (29)	
MgO										
Ti <sup>4+</sup> pfu				1.586 (5)	1.739 (6)	1.827 (10)	1.866 (6)	1.879 (5)	1.758 (6)	
Ti <sup>3+</sup>								0.037 (9)		
Al <sup>3+</sup>				0.132 (1)	0.134 (1)	0.169 (13)	0.182 (2)	0.206 (4)	0.150 (5)	
Fe <sup>3+</sup>				0.695 (11)	0.388 (12)	0.176 (10)	0.085 (10)	0.000 (0)	0.334 (11)	
Fe <sup>2+</sup>				0.586 (5)	0.739 (6)	0.827 (9)	0.866 (6)	0.879 (5)	0.758 (6)	
Mq <sup>2+</sup>										
<b>magnetic measurements</b>										
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
SIRM										
M <sub>s</sub> (T)-curves										
Hysteresis loops										

Fortsetzung Tabelle A3.4:

System	Fe-Ti-Al-O		Fe-Ti-Mg-O						
	6F90A10 x28	6F90A10 x55	6F70M2 x1.5	6IT60M2 x6a	6F57.4M10 x8	6F57.4M10 x18	6F57.4M10 x34	6F57.4M10 x34a	6IT60M2 x55
Phases	Tmt+Wus	Tmt+Wus	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>
T (°C)	1300	1300	1300	1299	1300	1301	1300	1301	1300
t (h)	48	46	53	<61	44	24	>28	22	46
CO (vol.%) <sup>a</sup>	28.0	55.0	1.5	6.0	8.0	18.0	34.0	34.0	55.0
log f O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-8.81	-9.79	-5.97	-7.23	-7.38	-8.32	-9.07	-9.07	-9.79
ΔNNO <sup>c</sup>	-2.18	-3.10	0.72	-0.53	-0.69	-1.64	-2.38	-2.39	-3.10
	<b>Tmt</b>		<b>Tmt</b>						
vol% <sup>d</sup>	83 (1)	43 (5)	44 (4)	31	40 (14)	41 (7)	51 (7)	45 (10)	68 (4)
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	11.54 (13)	16.49 (22)	20.83 (12)	28.46 (14)	29.84 (12)	32.72 (17)	34.80 (9)	35.02 (13)	36.05 (20)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.43 (12)	11.94 (32)	73.87 (26)	67.43 (17)	64.71 (27)	63.48 (14)	61.27 (29)	61.12 (35)	61.03 (51)
FeO <sub>tot</sub>	76.53 (38)	69.14 (39)							
MgO	0.01 (1)	0.04 (2)	2.17 (3)	2.10 (3)	3.08 (4)	2.94 (3)	3.00 (5)	2.97 (4)	1.95 (3)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.320 (3)	0.441 (7)	0.580 (3)	0.793 (3)	0.830 (4)	0.899 (4)	0.959 (3)	0.965 (5)	0.996 (4)
Ti <sup>3+</sup>									0.008 (10)
Al <sup>3+</sup>	0.322 (5)	0.500 (12)							
Fe <sup>3+</sup>	1.038 (7)	0.617 (10)	0.830 (6)	0.413 (6)	0.341 (9)	0.201 (7)	0.082 (7)	0.070 (10)	0.001 (3)
Fe <sup>2+</sup>	1.319 (3)	1.439 (7)	1.430 (3)	1.677 (3)	1.660 (4)	1.739 (3)	1.795 (4)	1.803 (5)	1.888 (4)
Mq <sup>2+</sup>		0.002 (1)	0.120 (2)	0.116 (2)	0.170 (2)	0.160 (2)	0.164 (3)	0.162 (2)	0.108 (2)
X <sub>Usp</sub> proj. <sup>e</sup>	0.381 (4)	0.588 (7)	0.583 (3)	0.793 (5)	0.830 (4)	0.899 (5)	0.959 (3)	0.965 (5)	-
			<b>Ilm<sub>ss</sub></b>						
vol% <sup>d</sup>			56 (4)	69	60 (14)	59 (7)	49 (7)	55 (10)	32 (4)
TiO <sub>2</sub> wt.%			39.07 (19)	46.40 (18)	49.04 (25)	51.64 (34)	52.92 (17)	53.46 (23)	53.11 (19)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
FeO <sub>tot</sub>			56.24 (26)	49.77 (31)	46.29 (26)	44.72 (32)	43.22 (24)	43.00 (29)	43.71 (36)
MgO			1.83 (3)	2.00 (3)	3.21 (5)	3.24 (5)	3.33 (3)	3.26 (5)	2.17 (4)
Ti <sup>4+</sup> pfu			0.740	0.878 (4)	0.918 (3)	0.958 (4)	0.984 (3)	0.992 (4)	0.997 (2)
Ti <sup>3+</sup>									0.005 (5)
Al <sup>3+</sup>									
Fe <sup>3+</sup>			0.510	0.244 (9)	0.165 (6)	0.084 (9)	0.032 (7)	0.015 (7)	0.001 (3)
Fe <sup>2+</sup>			0.670	0.803 (4)	0.799 (4)	0.839 (6)	0.891 (4)	0.872 (5)	0.916 (3)
Mq <sup>2+</sup>			0.070	0.075 (1)	0.119 (2)	0.119 (2)	0.123 (1)	0.120 (1)	0.081 (1)
X <sub>Ilm</sub> proj. <sup>f</sup>			0.723 (4)	0.868 (5)	0.907 (4)	0.952 (5)	0.982 (4)	0.991 (4)	-
			<b>Wus</b>						
vol% <sup>d</sup>	17 (1)	57 (5)							
TiO <sub>2</sub> wt.%	3.26 (9)	4.84 (9)							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26 (5)	1.66 (4)							
Fe <sub>w</sub> O	92.58 (31)	91.61 (20)							
MgO	0.01 (1)	0.04 (2)							
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.026 (1)	0.039 (1)							
Ti <sup>3+</sup>									
Al <sup>3+</sup>	0.016 (1)	0.021 (0)							
Fe <sup>3+</sup>	0.192 (2)	0.141 (2)							
Fe <sup>2+</sup>	0.636 (1)	0.678 (1)							
Mq <sup>2+</sup>	0.000 (0)	0.001 (0)							
<b>magnetic measurements</b>									
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SIRM									
M <sub>s</sub> (T)-curves									
Hysteresis loops									

Fortsetzung Tabelle A3.4:

System	Fe-Ti-Mg-O	Fe-Ti-Al-Mg-O							
	6IT60M2 x1.5a	6IT70M1A1 x1.5	6IT70M1A1 x6a	6IT70M1A1 x55	6IT70M1A1 x28	6IT70M1A1 x66	6F90M1A1 x28	6F90M1A1 x55	6F85M1A1 x55
Phases	Ilm	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	Tmt	Tmt	Tmt	Tmt+Wus	Tmt+Wus	Tmt+Wus
T (°C)	1300	1300	1299	1300	1300	1300	1300	1300	1300
t (h)	53	53	<61	46	48	53	48	46	46
CO (vol.%) <sup>a</sup>	1.5	1.5	6.0	55.0	28.0	66.0	28.0	55.0	55.0
log f O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-6.10	-5.97	-7.23	-9.79	-8.81	-10.20	-8.81	-9.79	-9.79
ΔNNO <sup>c</sup>	0.59	0.72	-0.53	-3.10	-2.13	-3.51	-2.13	-3.10	-3.10
		<b>Tmt</b>							
vol% <sup>d</sup>		45 (4)	79 (4)	100	100	100	50 (4)	23 (4)	51 (4)
TiO <sub>2</sub> tot wt.%		19.89 (10)	27.41 (6)	31.17 (20)	31.26 (16)	31.61 (16)	17.64 (12)	23.93 (22)	24.77 (22)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.51 (3)	1.13 (4)	0.84 (8)	0.83 (5)	0.83 (6)	1.69 (2)	2.52 (37)	1.56 (4)
FeO <sub>tot</sub>		74.65 (31)	68.40 (30)	65.43 (22)	65.34 (29)	65.78 (26)	75.47 (45)	69.76 (39)	69.83 (30)
MgO		1.12 (3)	1.04 (2)	1.00 (2)	1.01 (3)	1.01 (2)	1.02 (2)	1.07 (2)	1.05 (3)
Ti <sup>4+</sup> pfu		0.560 (3)	0.766 (3)	0.872 (4)	0.875 (4)	0.878 (4)	0.498 (3)	0.667 (7)	0.695 (5)
Ti <sup>3+</sup>									
Al <sup>3+</sup>		0.070 (1)	0.050 (2)	0.037 (3)	0.036 (2)	0.036 (3)	0.075 (1)	0.110 (16)	0.069 (1)
Fe <sup>3+</sup>		0.820 (6)	0.418 (7)	0.219 (10)	0.214 (10)	0.209 (7)	0.929 (6)	0.555 (8)	0.542 (11)
Fe <sup>2+</sup>		1.490 (3)	1.709 (3)	1.817 (4)	1.819 (5)	1.822 (4)	1.441 (3)	1.608 (8)	1.636 (6)
Mq <sup>2+</sup>		0.060 (1)	0.058 (1)	0.055 (1)	0.056 (2)	0.055 (1)	0.057 (1)	0.059 (1)	0.059 (2)
X <sub>Usp</sub> proj. <sup>e</sup>		0.574 (3)	0.786 (5)	0.888 (6)	0.891 (5)	0.894 (4)	0.517 (3)	0.706 (4)	0.720 (5)
		<b>Ilm<sub>ss</sub></b>	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>				<b>Wus</b>		
vol% <sup>d</sup>	100	55 (4)	21 (4)				50 (4)	77 (4)	49 (4)
TiO <sub>2</sub> wt.%	55.42 (27)	38.59 (22)	44.91 (41)				4.70 (26)	6.87 (14)	7.41 (16)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.52 (2)	0.39 (3)				0.42 (3)	0.64 (2)	0.45 (3)
FeO <sub>tot</sub>	40.57 (21)	57.43 (33)	51.81 (34)				90.86 (72)	89.83 (40)	89.11 (30)
MgO	2.00 (3)	0.92 (2)	0.89 (2)				1.08 (2)	1.02 (3)	1.01 (2)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.764 (3)	0.730	0.856 (5)				0.037 (2)	0.056 (1)	0.059 (1)
Ti <sup>3+</sup>		0.000							
Al <sup>3+</sup>		0.020	0.012 (1)				0.005 (0)	0.008 (0)	0.006 (0)
Fe <sup>3+</sup>	0.471 (7)	0.520	0.276 (11)				0.200 (5)	0.100 (2)	0.136 (3)
Fe <sup>2+</sup>	0.690 (4)	0.700	0.823 (6)				0.600 (2)	0.079 (1)	0.653 (1)
Mq <sup>2+</sup>	0.075 (1)	0.030	0.033 (1)				0.017 (0)	0.016 (0)	0.016 (0)
X <sub>Ilm</sub> proj. <sup>f</sup>	0.745 (4)	0.731 (4)	0.856 (6)						
vol% <sup>d</sup>									
TiO <sub>2</sub> wt.%									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
Fe <sub>tot</sub> O									
MgO									
Ti <sup>4+</sup> pfu									
Ti <sup>3+</sup>									
Al <sup>3+</sup>									
Fe <sup>3+</sup>									
Fe <sup>2+</sup>									
Mq <sup>2+</sup>									
<b>magnetic measurements</b>									
χ(T)-curves	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SIRM									
M <sub>s</sub> (T)-curves									
Hysteresis loops									

Fortsetzung Tabelle A3.4:

System	Fe-Ti-Al-Mg-O		
	6F90M1A1 x79	6IT60M1A1 x1.5a	6IP46M1A1 x6a
Sample ID			
Phases	Tmt+Wus+ Fe <sup>e</sup>	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>
T (°C)	1300	1300	1299
t (h)	>28	53	<61
CO (vol.%) <sup>a</sup>	79.5	1.5	6.0
log f O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-10.77	-5.96	-7.23
ΔNNO <sup>c</sup>	-4.08	0.73	-0.53
<b>Tmt</b>			
vol% <sup>d</sup>	69 (8)		
TiO <sub>2</sub> tot wt.%	29.78 (29)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.86 (9)		
FeO <sub>tot</sub>	64.07 (19)		
MgO	1.79 (6)		
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.831 (6)		
Ti <sup>3+</sup>			
Al <sup>3+</sup>	0.081 (4)		
Fe <sup>3+</sup>	0.256 (11)		
Fe <sup>2+</sup>	1.732 (5)		
Mg <sup>2+</sup>	0.099 (3)		
X <sub>Usp</sub> proj. <sup>e</sup>	0.866 (6)		
<b>Wus</b>		<b>Ilm<sub>ss</sub></b>	
vol% <sup>d</sup>	6 (3)	92	48
TiO <sub>2</sub> wt.%	9.25 (198)	38.88 (28)	45.96 (14)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51 (8)	0.90 (2)	0.53 (2)
FeO <sub>tot</sub>	86.84 (151)	55.96 (32)	50.65 (40)
MgO	1.72 (4)	0.94 (2)	0.82 (1)
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.073 (15)	0.745 (4)	0.878 (4)
Ti <sup>3+</sup>			
Al <sup>3+</sup>	0.006 (1)	0.027 (1)	0.016 (1)
Fe <sup>3+</sup>	0.107 (31)	0.483 (8)	0.229 (8)
Fe <sup>2+</sup>	0.656 (16)	0.709 (4)	0.847 (4)
Mg <sup>2+</sup>	0.027 (1)	0.036 (1)	0.031 (1)
X <sub>Ilm</sub> proj. <sup>f</sup>		0.746 (4)	0.881 (4)
<b>Fe<sup>e</sup></b>		<b>Pbs<sub>ss</sub></b>	
vol% <sup>d</sup>	25 (7)	8	52
TiO <sub>2</sub> wt.%	0.62 (22)	55.93 (19)	61.85 (26)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.89 (6)	1.21 (2)
Fe <sub>tot</sub> O	128.66 (73)	37.66 (22)	33.6 (19)
MgO	0.01 (1)	1.29 (2)	1.12 (2)
Ti <sup>4+</sup> pfu		1.624 (4)	1.796 (7)
Ti <sup>3+</sup>			
Al <sup>3+</sup>		0.086 (2)	0.055 (1)
Fe <sup>3+</sup>		0.666 (8)	0.354 (14)
Fe <sup>2+</sup>		0.550 (4)	0.732 (8)
Mg <sup>2+</sup>		0.074 (1)	0.064 (1)
<b>magnetic measurements</b>			
χ(T)-curves	x	x	x
SIRM			
M <sub>s</sub> (T)-curves			
Hysteresis loops			

<sup>a</sup> Volumenprozent von CO in der CO/ CO<sub>2</sub>-Gasmischung.<sup>b</sup> logfO<sub>2</sub>-Werte ermittelt mit einer Zirkonium Zelle.<sup>c</sup> ΔNNO = logfO<sub>2</sub>(experimentel) - logfO<sub>2</sub>(NNO Puffer).<sup>f</sup> Mittelwert und Standardabweichung der Volumenanteile der einzelnen Phasen in der Probe. Der Volumenanteil wurde aus 3 bis 6 Bildanalysen ermittelt. Ist keine Standardabweichung angegeben, konnte nur eine Bildanalyse zur Bestimmung des Volumenanteils herangezogen werden.<sup>g</sup> X<sub>Usp</sub> proj. = Ti/(Ti+Fe<sup>3+</sup>/2) (at%).<sup>h</sup> X<sub>Ilm</sub> proj. = Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>/2) (at%).

Tabelle A3.5: Phasenbeziehungen, Synthesebedingungen und chemische Zusammensetzungen der Fe-Ti-Oxide der Kristallisationsexperimente.

System	Fe-Ti-Al-Mg-Ca-Na-K-O									
Sample ID	2.5SC47x2		2.5SC47x4.5		2SC47x1.25		2SC47x4		2SC47x6	
Phases	Tmt+Px+Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Px+PI (Ol)+Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Px+PI +Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Px+(Ol) +Gl		Tmt+Ilm <sub>ss</sub> +Px+PI +Gl	
start T (°C) <sup>a</sup>	1150		1150		1140		1140		1140	
end T (°C) <sup>b</sup>	1082		1082		1053		1052		1053	
ramp (°C/h)	3		3		3		3		3	
holding time at start T (h) <sup>c</sup>	8		8		10		10		10	
ramp time (h)	23		23		29		29		29	
holding time at end T (h) <sup>d</sup>	86		60		150		50		246	
CO (vol.%) <sup>e</sup>	2.0		4.5		1.3		4.0		6.3	
log f O <sub>2</sub> at end <sup>f</sup>	-9.20		-10.00		-9.35		-10.20		-10.51	
ΔNNO at end <sup>g</sup>	-0.03		-0.83		0.21		-0.62		-0.95	
	<b>Tmt</b>									
	mean		max.		mean		max.		mean	
	max.		mean		max.		mean		max.	
TiO <sub>2 tot</sub> wt.%	21.84 (27)	22.18	23.81 (23)	24.35	17.53 (50)	18.49	22.98 (56)	23.82	24.68 (26)	25.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84 (6)	2.81	2.15 (5)	2.16	1.59 (6)	1.48	3.27 (7)	3.07	1.62 (4)	1.63
FeO <sub>tot</sub>	66.76 (52)	66.76	66.22 (59)	65.42	73.90 (59)	72.71	67.28 (78)	65.84	66.86 (68)	67.14
MgO	4.11 (8)	4.02	2.97 (7)	2.99	2.28 (7)	2.42	2.61 (7)	2.65	1.90 (4)	1.87
Ti <sup>4+</sup> pfu	0.603 (6)	0.612	0.669 (7)	0.686	0.493 (13)	0.521	0.638 (16)	0.667	0.703 (6)	0.713
Ti <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al <sup>3+</sup>	0.123 (2)	0.122	0.095 (2)	0.096	0.070 (3)	0.065	0.142 (3)	0.135	0.072 (2)	0.072
Fe <sup>3+</sup>	0.671 (10)	0.655	0.566 (14)	0.532	0.944 (25)	0.893	0.582 (32)	0.531	0.522 (12)	0.502
Fe <sup>2+</sup>	1.378 (9)	1.392	1.504 (8)	1.519	1.366 (13)	1.386	1.495 (15)	1.520	1.596 (7)	1.608
Mg <sup>2+</sup>	0.225 (4)	0.220	0.166 (3)	0.167	0.127 (4)	0.135	0.143 (4)	0.147	0.107 (2)	0.105
X <sub>Usp</sub> proj. <sup>h</sup>	0.642 (6)	0.651	0.703 (7)	0.721	0.511 (14)	0.539	0.687 (17)	0.715	0.729 (6)	0.740
	<b>Ilm<sub>ss</sub></b>									
	mean		max.		mean		max.		mean	
	max.		mean		max.		mean		max.	
TiO <sub>2</sub> wt.%			49.27 (32)	49.31	42.36 (39)	42.79	48.72 (33)	49.27	48.28 (28)	48.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.05 (2)	0.08	0.10 (3)	0.10	0.15 (4)	0.18	0.01	0.00
Fe <sub>tot</sub> O			44.12 (43)	42.17	51.14 (66)	50.49	45.06 (52)	44.27	44.82 (1)	43.66
MgO			3.70 (8)	3.72	2.68 (9)	2.68	3.21 (7)	3.12	2.42 (4)	2.38
Ti <sup>4+</sup> pfu			0.932 (4)	0.941	0.809 (8)	0.820	0.924 (8)	0.939	0.938 (6)	0.948
Ti <sup>3+</sup>			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al <sup>3+</sup>			0.001 (1)	0.003	0.003 (1)	0.003	0.004 (1)	0.005	0.000 (0)	0.000
Fe <sup>3+</sup>			0.135 (9)	0.116	0.379 (16)	0.358	0.147 (15)	0.117	0.124 (12)	0.104
Fe <sup>2+</sup>			0.793 (5)	0.800	0.708 (9)	0.718	0.804 (8)	0.821	0.845 (6)	0.855
Mg <sup>2+</sup>			0.139 (3)	0.141	0.101 (3)	0.102	0.121 (3)	0.118	0.093 (2)	0.093
X <sub>Ilm</sub> proj. <sup>i</sup>			0.922 (5)	0.933	0.789 (9)	0.800	0.916 (9)	0.933	0.932 (6)	0.943
<b>magnetic measurements</b>										
χ(T)-curves	x		x		x		x		x	
SIRM										
M <sub>s</sub> (T)-curves										
Hysteresis loops										

<sup>a</sup> Starttemperatur des Experimentes.<sup>b</sup> Endtemperatur des Experimentes.<sup>c</sup> Haltezeit beim Start des Experimentes.<sup>d</sup> Haltezeit am Ende des Experimentes.<sup>e</sup> Volumenprozent von CO in der CO/CO<sub>2</sub>-Gasmischung.<sup>f</sup> logfO<sub>2</sub>-Werte am Ende des Experimentes ermittelt mit einer Zirkonium Zelle.<sup>g</sup> ΔNNO = logfO<sub>2</sub>(experimentel) - logfO<sub>2</sub>(NNO Puffer).<sup>h</sup> X<sub>Usp</sub> proj. = Ti/(Ti+Fe<sup>3+</sup>/2) (at%).<sup>i</sup> X<sub>Ilm</sub> proj. = Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>/2) (at%).



## **A4 $\chi(T)$ -Messungen an der Kappabrücke**

A4.1 1100 °C Synthesen

A4.1.1 Fe-Ti-O System

A4.1.2 Fe-Ti±Al±Mg-O System

A4.2 1300 °C Synthesen

A4.2.1 Fe-Ti-O System

A4.2.2 Fe-Ti±Al±Mg-O System

A4.3 Kristallisationsexperimente



Tabelle A4.2: Curie-Temperaturen von Titanomagnetiten und Neel-Temperaturen von Ilmeniten,  $x_{lim,ss}$  bestimmt aus den Aufheiz- und Abkühlpfaden von  $\chi(T)$ -Kurven nach drei verschiedenen Methoden. Die Messungen wurden an der Kappa Brücke KLY2 oder Kappa Brücke KLY4 durchgeführt. Messungen, bei denen die Curie-Temperatur oder die Neel-Temperatur nur schwer oder gar nicht bestimmt werden konnten, sind in der Tabelle mit einem Fragezeichen gekennzeichnet. Die Tabelle enthält die Messergebnisse der Proben, die bei 1100 °C im Fe-Ti±Al±Mg-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{lim}^a$	$X_{lim}^b$	$\chi(T)$ KLY2				$\chi(T)$ KLY4			
				peak position heating	1/y. method cooling	Gronmé method heating	$\chi$ at peak (m <sup>3</sup> /kg)	peak position heating	1/y. method cooling	Gronmé method heating	$\chi$ at peak (m <sup>3</sup> /kg)
<b>Fe-Ti-Al-O System</b>											
3IT60A2WM	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.847	0.965	191	194	196	123.2	196	196	123.2	0.015300
3F59.5A5.5x16.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.876	0.972	152	154	155	43.1	155	155	43.1	0.010250
3IT60A2IW	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.979	0.994	110	110	111	15.8	111	111	15.8	0.013550
3F59.5A5.5x1.25	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.573	0.817	386	407	398	430?	398	455	138.7	0.008000
<b>lim<sub>ss</sub></b>											
3F59.5A5.5x1.25	Tmt+ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.573	0.817	200	201	216	115.9	216	216	115.9	0.008000
<b>Fe-Ti-Mg-O-System</b>											
<b>Tmt</b>											
3F57.4M10x1.25	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.590	0.834	434	438	441	139.1	441	441	139.1	0.015230
3IT60M2WM	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.799	0.951	239	242	243	256.3	243	243	256.3	0.006850
3F57.4M10x16.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.859	0.970	186	188	189	154.1	189	189	154.1	0.012500
3IT60M2IW	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.982	-	110	110	112	31.7	112	112	31.7	0.010400
<b>lim<sub>ss</sub></b>											
3F57.4M10x1.25	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.590	0.834	164	166	181	722.6	181	181	722.6	0.015230
<b>Fe-Ti-Al-Mg-O System</b>											
<b>Tmt</b>											
3IT60M1A1WM	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.834	0.966	206	216	218	170.0	218	218	170.0	0.007400
3IT60M1A1IW	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.980	0.998	110	110	112	20.5	112	112	20.5	0.013350

<sup>a</sup>  $X_{lim} = Ti/(Ti+Fe^{3+/2})$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{lim} = Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+/2})$  (at%).

<sup>c</sup>  $T_c$  bestimmt aus den Aufheiz- (heating) und Abkühlpfaden (cooling) von  $\chi(T)$ -Kurven.

Tabelle A4.3: Curie-Temperaturen von Titanomagnetiten und Neel-Temperaturen von Ilmeniten<sub>ss</sub> bestimmt aus den Aufheiz- und Abkühlpfaden von  $\chi(T)$ -Kurven nach drei verschiedenen Methoden. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1300 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{\text{Ilm}}$ <sup>a</sup>	$X_{\text{Ilm}}$ <sup>b</sup>	$\chi(T)$ KLY2				$\chi(T)$ KLY4				sample weight (g)	$\chi$ at peak (m <sup>3</sup> /kg)						
				$T_c$ (K) <sup>c</sup>		$T_c$ (K) <sup>c</sup>		$T_c$ (K) <sup>c</sup>		$T_c$ (K) <sup>c</sup>									
				peak position	1/2 method	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling			heating	cooling				
6F92X0	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.084	0.304	832	840	836	848	841	860	1390.0	0.020750	830	831	831	838	846	217.7	0.003250	
6F92X0_15b	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.169	0.438									778	772	784	779	786	855.6	0.010550	
6F87X0_15b	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.173	0.435																
6F80X0_5a	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.327	0.574									675	689	676	693?	682	698	689.5	0.009350
6F80X0_75b	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.429	0.650									586	620	590	628	594	636	1040.5	0.012050
6F76X0_75b	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.429	0.648									586	622	593	629	596	640	818.7	0.011300
6F72X1.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	480	520	483	522?	493	560?	216.6	0.008950	486	522	486	524	492?	545	154.2	0.006375
6F69X1.5	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	476	530	482	524?	492	590?	156.2	0.007550	483	524	490	524?	492	558?	464.8	0.022450
6F69X1.5_473*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	476	478	476	479	?	?	142.5	0.007350								
6F69X1.5_523*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	476	482	480	494	484	498	397.3	0.015300								
6F69X1.5_573*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	480	492	480	502	484	510	292.5	0.014250								
6F69X1.5_623*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	478	501	480	508	482	520	194.7	0.008750								
6F69X1.5_673*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	476	508	477	512	488	526	372.3	0.013000								
6F69X1.5_723*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	479	511	480	520	484	526	166.9	0.006800								
6F69X1.5_773*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	479	513	480	523	486	530	477.3	0.017750								
6F69X1.5_823*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	480	517	480	536	484	542	165.4	0.010000								
6F69X1.5_873*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	478	522	478	540	486	560	113.6	0.005700								
6F69X1.5_923*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	475	526	478	528	484	548	237.5	0.005700	474	524	475	525	483	545	130.9	0.012350
6F69X1.5_a**	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724									518	523	520	524	536	542	100.0	0.012350
6F69X1.5_b**	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724									515	518	517	519	535	535	72.5	0.012350
6F69X1.5_c**	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724																
6F69X1.5_o***	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	479	533	480	545	486	555	89.3	0.006750								
6F69X1.5_p***	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	529	528	530	530	555	547	84.3	0.006750								
6F69X1.5_q***	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	517	517	525	524	548	538	65.6	0.006750								
6F67X2.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.627	0.766																
6F72X2.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.628	0.764	407	440	407	446?	414	473	232.0	0.007700	411	432	413	432	419	444	250.5	0.010000
6F76X3.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.682	0.806	358	387	364	392?	370	403	589.8	0.008250	415	442	419	447?	422	462	328.3	0.010900
6F72X3.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.685	0.800									366	388	369	397	374	405	575.4	0.010000
6F72X4.4	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	313	334	318	340?	321	358	261.5	0.009050	319	334	324	342	326	350	553.5	0.019150
6F72X4.4_423*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	317	320	319	320	323	327	333.8	0.009670								
6F72X4.4_473*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	318	319	321	321	325	325	381.0	0.010140								
6F72X4.4_523*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	316	320	319	323	323	326	301.0	0.006690								
6F72X4.4_573*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	317	324	321	325	323	330	319.6	0.009200								
6F72X4.4_623*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	318	329	320	331	323	335	278.9	0.007220								
6F72X4.4_673*	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	319	331	320	331	325	340	95.4	0.002720								

Fortsetzung Tabelle A4.3:

Sample ID	phases	$X_{lim}^a$	$X_{lim}^b$	$\chi(T)$ KLY2						$\chi(T)$ KLY4									
				peak position		$T_c(K)^\circ$		$1/\chi$ method		peak position		$T_c(K)^\circ$		$1/\chi$ method					
				heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling				
6F72x4.4_723*	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	318	332	320	332	323	340	181.1	0.004740								
6F72x4.4_773*	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	319	331	321	331	325	340	353.4	0.007500								
6F72x4.4_823*	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	318	331	320	331	323	341	433.8	0.008160								
6F72x4.4_873*	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	317	334	321	334	325	337	333.7	0.008350								
6F72x4.4_923*	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	318	333	322	337	325	340	380.9	0.010600								
6F72x4.4_a**	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	319	335	325	347	326	346	343.3	0.010000								
6F72x4.4_b**	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	332	334	345	345	345	349	336.3	0.010000								
6F72x4.4_c**	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	333	333	344	344	351	349	269.9	0.010000								
6F72x4.4_o***	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	320	336	321	344	327	348	128.8	0.003600								
6F72x4.4_p***	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	333	337	348	343	350	350	90.4	0.003600								
6F72x4.4_q***	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	331	333	344	340	350	350	76.0	0.003600								
F72 (f) 6	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.760	0.852	301	315	308	324	310	328	445.4	0.010575	302	315	311?	325	312	328	656.4	0.015500
6F67x8	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.806	0.870	262	262	265	270	270	270	181.7	0.010100								
6F63x8	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.810	0.875	265	265	265	270?	270?	270?	67.2	0.008200								
69Fe-1300-7.85	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.833	0.903	235	235	237	238	238	238	305.5	0.010400								
6F57x18	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.906	0.949	187	187	187	193	193	193	11.8	0.004925								
6F63x34	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.963	0.975	144	144	144	146	146	146	68.8	0.017750	145	148	147	149?	149	150	74.6	0.004300
6F57x34	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.965	0.979	147	148	148	152	152	152	12.6	0.010900								
6I160x49	Tmt+llm <sub>ss</sub>	1.008	1.005	128	129	129	132	132	132	7.6	0.007100								
6F57x66	Tmt+llm <sub>ss</sub>	1.032	1.007	109	109	109	112	112	112	4.8	0.013500	109	109	109	?	?	?	20.5	0.025950
6F100x0	Tmt	0.000		865	865	866	869	869	869	644.4	0.010600								
6F100x2.4	Tmt	0.000		864	873	864	877	869	881	446.0	0.007500	864	873	865	879	868	880	667.0	0.005650
6F97x0	Tmt	0.080		827	837	832	841?	836	850	764.1	0.010300	824	823	832	850?	836	850	482.6	0.006500
6F72qx71	Tmt	0.849		200	200	204?	205	205	205	476.3	0.015050								
6F69x81	Tmt	0.928		144	144	145	148	148	148	78.3	0.010300								
6F69x81.5	Tmt	0.942		139	139	140	146	146	146	28.6	0.007100								
8F68x81	Tmt	0.959		128	128	130	135	135	135	53.3	0.011700								
6F67x81	Tmt	0.989		117	117	118	120	120	120	10.7	0.008000								
6F97x10	Tmt+Wus	0.111		778	787	783	787	790?	792	363.6	0.004700	787	792	787?	792?	794?	806?	380.7	0.004900
6F97x11	Tmt+Wus	0.167		745	749	744?	748?	748?	756?	438.6	0.012200	753	760	752?	760?	760?	768?	467.4	0.013000
6F97x12	Tmt+Wus	0.208		722	722	722?	724?	724?	728?	878.2	0.023700	726	729	726?	729?	730?	736?	482.8	0.013000
6F92x14	Tmt+Wus	0.291										661	668	664?	671?	669	675?	468.3	
6F92x18	Tmt+Wus	0.401										585	596	586	595?	594	600?	425.3	0.010000
6I190x18	Tmt+Wus	0.403										582	591	586	592?	592	597?	662.5	0.011400
6F90x23.5	Tmt+Wus	0.476		512	522	512	526	518	532	498.0	0.022400	524	529	524	529	528	536	229.5	0.010300



Fortsetzung Tabelle A4.3:

Sample ID	phases	$X_{\text{Usp}}^a$	$X_{\text{lim}}^b$	$\chi(T)$ KLY2				$\chi(T)$ KLY4					
				$T_c(K)^c$		$\chi$ at peak (m <sup>3</sup> /kg)	sample weight (g)	$T_c(K)^c$		$\chi$ at peak (m <sup>3</sup> /kg)	sample weight (g)		
				peak position	1/ $\chi$ method			1/ $\chi$ method	1/ $\chi$ method				
				heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling
F72 (f) 6	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.760	0.852	164	167	173	173	66.4	0.010575				
6F67x8	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.806	0.870	129	134	141	141	108.0	0.010100				
6F63x8	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.810	0.875	130	134	142	142	149.4	0.008200				
69Fe-1300-7.85	Tmt+ilm <sub>ss</sub>	0.833	0.903	82	84	100	100	70.6	0.010400				
6IT60x2.4	ilm <sub>ss</sub>	0.807	0.807	250	252	262	262	103.2	0.004250	252	254	273	281.1
6F54.5x7.2	ilm <sub>ss</sub>	0.918	0.918	92	99	120	120	208.6	0.001000				
6F57x0.75	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.690	0.690	390	392	407	407	43.5	0.005700				
6F50x1.5	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.767	0.767	303	303	301	301	45.8	0.004000				
6F50x2.4	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.812	0.812	230	232	240	240	86.5	0.004900				
6F50x3.4	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.839	0.839	192	196	204	204	212.7	0.007100				
6F50x4.4	ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.867	0.867	137	143	152	152	166.7	0.003900				

<sup>a</sup>  $X_{\text{Usp}} = 3\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{\text{lim}} = 2\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$  (at%).

<sup>c</sup>  $T_c$  bestimmt aus den Aufheiz- (heating) und Abkühlpfaden (cooling) von  $\chi(T)$ -Kurven.

\* Proben die zu verschiedenen Maximaltemperaturen geheizt wurden.

\*\* Probe, deren  $\chi(T)$ -Kurven bei aufeinander folgenden Aufheiz- und Abkühlzyklus in Ar-Atmosphäre gemessen wurde; a: erster Zyklus, b: zweiter Zyklus, c: dritter Zyklus.

\*\*\* Probe, deren  $\chi(T)$ -Kurven bei aufeinander folgenden Aufheiz- und Abkühlzyklus in Luft gemessen wurde; o: erster Zyklus, p: zweiter Zyklus, q: dritter Zyklus.

Tabelle A4.4: Curie-Temperaturen von Titanomagnetiten und Neel-Temperaturen von Ilmeniten<sub>ss</sub> bestimmt aus den Aufheiz- und Abkühlpfaden von  $\chi(T)$ -Kurven nach drei verschiedenen Methoden. Die Messungen wurden an der Kappa Brücke KLY2 oder Kappa Brücke KLY4 durchgeführt. Messungen, bei denen die Curie-Temperatur oder die Neel-Temperatur nur schwer oder gar nicht bestimmt werden konnten, sind in der Tabelle mit einem Fragezeichen gekennzeichnet. Die Tabelle enthält die Messergebnisse der Proben, die bei 1300 °C im Fe-Ti±Al±Mg-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X'_{\text{ilms}}$ <sup>a</sup>	$X'_{\text{ilms}}$ <sup>b</sup>	$\chi(T)$ KLY2				$\chi(T)$ KLY4							
				peak position heating	$T_c$ (K) <sup>c</sup> 1/2 method	$\chi$ at peak Grommé method	sample weight (g)	peak position cooling	$T_c$ (K) <sup>c</sup> 1/2 method	$\chi$ at peak Grommé method	sample weight (g)				
<b>Fe-Ti-Al-O System</b>															
Tmt															
6F70A2x1.5	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.572	0.743	430	475	430	475	439	509	285.2	0.010850				
6IT60A2x28	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.957	0.975	142	143	143	143	146	146	10.6	0.010350				
6IT60A2x55	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	-	-	111	111	111	111	114	114	16.3	0.022200				
6IT60A2x1.5a	Tmt+Ilms <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.575	0.747					431	481	434	484	439	503	90.5	0.016100
6IT60A2x6a	Tmt+Ilms <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.801	0.872					249	260	260	262	262	262	47.4	0.009300
6F59.5A5.5x18	Tmt+Ilms <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.923	0.961					151	155	155	155	155	155	102.5	0.019100
6F59.5A5.5x34	Tmt+Ilms <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.994	0.988					118	118	118	124	124	124	6.4	0.010050
6F59.5A5.5x66	Tmt+Ilms <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	-	-					90	90	90	94	94	94	19.2	0.024900
6F59.5A5.5x8	Tmt+Pbs <sub>ss</sub>	0.826						215	218	218	221	221	221	182.8	0.011400
6F90A10x28	Tmt+Wus	0.381		488	499	488	499	496	506	568.6	0.012400				
6F90A10x55	Tmt+Wus	0.588		274	288	288	288	300	300	77.2	0.008200				
Ilms <sub>ss</sub>															
6IT60A2x1.5a	Tmt+Ilms <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.575	0.747					292	302?	302?	313	313	313	118.0	0.016100
6IT60A2x6a	Tmt+Ilms <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>	0.801	0.872					104	116	116	121	121	121	369.5	0.009300
<b>Fe-Ti-Mg-O-System</b>															
Tmt															
6F70M2x1.5	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.583	0.723	437	480	438	482	451	502	425.6	0.150000				
6IT60M2x6a	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.793	0.868					234	234	99.2	0.011000				
6F57.4M10x8	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.830	0.907	228	228	228	228	167	167	46.3	0.007900				
6F57.4M10x18	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.899	0.952	164	164	164	164	131	131	44.3	0.016800				
6F57.4M10x34	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.959	0.982	129	130	130	130	134	134	46.4	0.016300				
6F57.4M10x34a	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	0.965	0.991	130	131	131	131	116	116	18.4	0.013100				
6IT60M2x55	Tmt+Ilms <sub>ss</sub>	-	-	113	1114	1114	1114	265	270	270	274	274	274	75.6	0.008450

Fortsetzung Tabelle A4.4:

Sample ID	phases	$X_{\text{lim}}^a$	$X_{\text{lim}}^b$	$\chi(T)$ KLY2				$\chi(T)$ KLY4					
				$T_c(K)^c$		$\chi$ at peak		$T_c(K)^c$		$\chi$ at peak			
				1/2 method	Grommé method	heating	cooling	heating	cooling	1/2 method	Grommé method	heating	cooling
				peak position	sample weight (g)	peak position	sample weight (g)	peak position	sample weight (g)	peak position	sample weight (g)	peak position	sample weight (g)
				heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling	heating	cooling
<b>Fe-Ti-Mg-O-System</b>													
6F70M2x1.5	Tmt+lim <sub>ss</sub>	0.583	0.723	308	318	289.8	0.150000	110	116	124	279.3	0.008450	
6IT60M2x6a	Tmt+lim <sub>ss</sub>	0.793	0.868					287	305?	306?	134.0	0.004400	
6IT60M2x1.5a	lim <sub>ss</sub>		0.745										
<b>Fe-Ti-Al-Mg-O System</b>													
								<b>Tmt</b>					
6IT70M1A1x1.5	Tmt+lim <sub>ss</sub>	0.574	0.731	436	446	324.8	0.011550						
6IT70M1A1x6a	Tmt+lim <sub>ss</sub>	0.786	0.856	263	268	496.7	0.019400						
6IT70M1A1x55	Tmt	0.888		159	162	179.6	0.008800						
6IT70M1A1x28	Tmt	0.891		171	172	212.1	0.006850						
6IT70M1A1x66	Tmt	0.894		158	152	153.2	0.008800						
6F90M1A1x28	Tmt+Wus	0.517		451	460	194.2	0.008550						
6F90M1A1x55	Tmt+Wus	0.706		274	?	50.2	0.010250						
6F85M1A1x55	Tmt+Wus	0.720		274	?	91.6	0.011450						
6F90M1A1x79	Tmt+Fe <sup>3+</sup> +Wus	0.866		167	170	1188.4	0.022300						
								<b>lim<sub>ss</sub></b>					
6IT70M1A1x1.5	Tmt+lim <sub>ss</sub>	0.574	0.731	305	312	201.0	0.011550						
6IT70M1A1x6a	Tmt+lim <sub>ss</sub>	0.785	0.856	132	140	64.8	0.019400						
6IT60M1A1x1.5a	lim <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.746					293	299?	324	122.2	0.095000	
6IP46M1A1x6a	lim <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.881					99	114	116	126.6	0.009650	

<sup>a</sup>  $X_{\text{lim}} = \text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe}^{3+}/2)$  (at%).<sup>b</sup>  $X_{\text{lim}} = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}/2)$  (at%).<sup>c</sup>  $T_c$  bestimmt aus den Aufheiz- (heating) und Abkühlpfaden (cooling) von  $\chi(T)$ -Kurven.



**A5  $\chi(T)$ -Messungen an der MPMS**

A5.1 1100 °C Synthesen

A5.2 1300 °C Synthesen

Tabelle A5.1: Curie-/ Néel-Temperatur, Blockungs-Temperatur und Spinglas-Temperatur von Titanomagnetit und Ilmenit<sub>ss</sub>, synthetisiert bei 1100 °C, bestimmt aus den Aufheizkurven von „in phase“  $\chi(T)$ -Messungen, frequenzabhängigen  $\chi(T)$ -Messungen und „out of phase“  $\chi(T)$ -Messungen.

Sample ID	phases	$\chi_{Usp}$ <sup>a</sup>	$\chi_{Ilm}$ <sup>b</sup>	in phase susceptibility				$\chi_{fd}$	out of phase susceptibility (K)		sample weight (g)	
				920 Hz					$T_B$ (K)	$T_G$ (K)		
				$T_C / T_N$ (K)		$\chi$ at peak (emu)	Grommé method			9.2 Hz		920 Hz
				peak position	1/ $\chi$ method							
<b>Tmt</b>												
3F63x30	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.894	0.975	145	145	173	6.23E-05				0.00790	
3IT60IW	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.974	0.996	126	128	130	1.53E-05				0.00580	
<b>Ilm<sub>ss</sub></b>												
3F69x1.25	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.556	0.765	285	285	300	9.00E-04	255	25	35	0.00700	
3F76Qe	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.607	0.835	183	190	196	3.65E-04	120	25	35	0.00960	
F63(f)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.698	0.905	60	65	86	5.67E-04	45	30	35	0.00700	
F69(x)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.741	0.918	45	45	76	1.13E-04	-	30	35	0.00580	
F72(x)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.746	0.920	45	45	77	1.97E-04	-	30	35	0.01140	
3F63x30	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.894	0.975	50	50	60	1.30E-05	-	-	-	0.00790	
3IT60IW	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.974	0.996	60	60	70	1.01E-05	-	-	-	0.00580	

Tabelle A5.2: Curie-/ Néel-Temperatur, Blockungs-Temperatur und Spinglas-Temperatur von Titanomagnetit und Ilmenit<sub>ss</sub>, synthetisiert bei 1300 °C, bestimmt aus den Aufheizkurven von „in phase“  $\chi(T)$ -Messungen, frequenzabhängigen  $\chi(T)$ -Messungen und „out of phase“  $\chi(T)$ -Messungen.

Sample ID	phases	$\chi_{Usp}^a$	$\chi_{Ilm}^b$	in phase susceptibility (K)				out of phase susceptibility (K)			sample weight (g)
				920 Hz				$\chi_{fd}$	T <sub>G</sub> (K)		
				peak position	T <sub>C</sub> /T <sub>N</sub> (K)		$\chi$ at peak (emu)		T <sub>B</sub> (K)	9.2 Hz	
					1/ $\chi$ method	Grommé method					
<b>Tmt</b>											
6F57x18	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.906	0.949	188	188	194	6.68E-05				0.00840
6F57x34	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.965	0.979	145	145	152	4.60E-05				0.01155
6F87x34	Tmt+Wus	0.626									0.00655
6F87x66	Tmt+Wus	0.800		240	245	250	1.69E-04				0.01180
<b>Ilm<sub>ss</sub></b>											
6F72x2.4*	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.628	0.764	284	285	285	4.56E-04	260	30	35	0.01100
6F57x18	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.906	0.949	40	40	85	1.17E-04	-	-	-	0.00840
6F57x34	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.965	0.979	50	50	85	4.24E-05	-	-	-	0.01155
6IT60x2.4	Ilm <sub>ss</sub>		0.807	246	250	260	5.83E-05	165	25	35	0.00890
6F54.5x7.2	Ilm <sub>ss</sub>		0.918	66	68	92	2.33E-03	42	34	37	0.01400
6F50x2.4	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.812	230	232	240	8.18E-04	140	24	34	0.01490
6F50x4.4	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.867	136	138	152	1.70E-03	52	24	35	0.01570
6F47x7	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.914	65	70	100	1.11E-03	43	30	35	0.01940
6F47x8	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.920	50	55	85	1.44E-03	45	35	35	0.01650
F42(g)6	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.946	40	42	85	4.31E-05	-	-	-	0.00410
6F42x34a*	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		1.003	56	60	95	3.35E-05	-	-	-	0.01580
6F42x85*	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		1.066	52	54	95	3.88E-05	-	-	-	0.01210

## **A6 $M_s(T)$ -Messungen**

A6.1 1100 °C Synthesen

A6.2 1300 °C Synthesen

Tabelle A6.1: Curie-Temperaturen von Titanomagnetiten bestimmt aus den Aufheizpfaden von  $M_s(T)$ -Kurven nach zwei verschiedenen Methoden. Die magnetischen Messungen erfolgten an der VFTB. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1100 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{Usp}^a$	from $M_s(T)$ -curves				
			$T_c$ (K)		div (K) <sup>d</sup>	$M_s$ at room T (emu/mg)	
			Gro <sup>b</sup>	Mos <sup>c</sup>		before $M_s(T)$	after $M_s(T)$
F76(c)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.416	615	606	848	26.0	35.6
3F76Qe	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.607	460	460	848	26.5	28.3
F63(f)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.698	373	368	845	7.7	10.6
3F92x30	Tmt+Wus	0.431	565	562	838	29.7	40.7

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$ .

<sup>b</sup> Curie Temperatur bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven mit der Grommé Methode.

<sup>c</sup> Curie Temperatur bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven mit der Methode nach Moskowitz.

<sup>d</sup> Temperatur, bei der die Abkühlkurve von der Aufheizkurve divergiert.

Tabelle A6.2: Curie-Temperaturen von Titanomagnetiten bestimmt aus den Aufheizpfaden von  $M_s(T)$ -Kurven nach zwei verschiedenen Methoden. Die magnetischen Messungen erfolgten an der VFTB. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1300 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{Usp}^a$	from $M_s(T)$ -curves				
			$T_c$ (K)		div (K) <sup>d</sup>	$M_s$ at room T (emu/mg)	
			Gro <sup>b</sup>	Mos <sup>c</sup>		before $M_s(T)$	after $M_s(T)$
6F92x0	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.084	828	828	846	41.2	42.8
6F92x0.15b	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.169	785	786	848	64.8	70.6
6F80x0.5a	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.327	690	690	841	28.7	36.1
6F76x0.75b	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.429	610	612	838	25.4	31.3
6F72x1.5	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.551	518	520	839	17.6	21.5
6F72x2.4	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.628	438	440	834	15.4	18.2
6F76x3.4	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.682	403	398	841	16.5	21.6
6F72x4.4_573	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.733	347	349		8.5	9.0
6F72x4.4_773	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.733	347	349	718	8.3	9.9
6F72x4.4	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.733	347	349	834	7.9	12.7
6F100x2.4	Tmt	0.000	850	851	850	80.3	79.0
6F97x11	Tmt+Wus	0.167	750	751	843	30.1	39.2
6F92x14	Tmt+Wus	0.291	675	670	852	71.2	80.7
6F92x18	Tmt+Wus	0.401	603	595	852	34.3	48.9
6IT90x18	Tmt+Wus	0.403	595	593	852	41.2	45.9
6F80x34	Tmt+Wus	0.633	410	412	834	19.4	

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$ .

<sup>b</sup> Curie Temperatur bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven mit der Grommé Methode.

<sup>c</sup> Curie Temperatur bestimmt aus  $M_s(T)$ -Kurven mit der Methode nach Moskowitz.

<sup>d</sup> Temperatur, bei der die Abkühlkurve von der Aufheizkurve divergiert.

## A7 SIRM-Messungen

### A7.1 1100 °C Synthesen

### A7.2 1300 °C Synthesen

Tabelle A7.1:  $T_B$  und  $T_C$  von Titanomagnetiten und Ilmeniten<sub>ss</sub>. Die Temperaturen wurden aus den Aufheizpfaden von SIRM-Kurven bestimmt. Die magnetischen Messungen erfolgten an der MPMS bei einer Frequenz von 920 Hz. Messungen, bei denen die Blockungstemperaturen nur schwer oder gar nicht bestimmt werden konnten, sind in der Tabelle mit einem Fragezeichen gekennzeichnet. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1100 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{Usp}^a$	$X_{Ilm}^b$	$M_r(T)$ -curve		SIRM value at 5 K (emu)	sample weight (g)
				$T_C$ (K)	$T_B$ (K)		
<b>Tmt</b>							
3F63x30	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.894	0.975	162	146	5.65E-03	0.00790
3P60IW	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.974	0.996		132	5.70E-03	0.00580
<b>Ilm<sub>ss</sub></b>							
3F69x1.25	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.556	0.765	290	280	1.86E-01	0.00700
3F76Qe	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.607	0.835	190	140	1.08E-01	0.00960
F63(f)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.698	0.905	60	40	1.67E-01	0.00700
F69(x)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.741	0.918	-	-	7.51E-02	0.00580
F72(x)3	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.746	0.920	-	-	1.44E-01	0.01140
3F63x30	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.894	0.975	-	-	5.65E-03	0.00790
3P60IW	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.974	0.996	-	-	5.70E-03	0.00580

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{Ilm} = 2Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

Tabelle A7.2:  $T_B$  und  $T_C$  von Titanomagnetiten und Ilmeniten<sub>ss</sub>. Die Temperaturen wurden aus den Aufheizpfaden von SIRM-Kurven bestimmt. Die magnetischen Messungen erfolgten an der MPMS bei einer Frequenz von 920 Hz. Messungen, bei denen die Blockungstemperaturen nur schwer oder gar nicht bestimmt werden konnten, sind in der Tabelle mit einem Fragezeichen gekennzeichnet. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1300 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{Usp}^a$	$X_{Ilm}^b$	$M_r(T)$ -curve		SIRM value at 5 K (emu)	sample weight (g)
				$T_C$ (K)	$T_B$ (K)		
<b>Tmt</b>							
6F57x18	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.906	0.949	186	188	5.08E-02	0.00840
6F57x34	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.965	0.979	150	155	1.01E-02	0.01155
6F87x34	Tmt+Wus	0.626				6.94E-02	0.00655
6F87x66	Tmt+Wus	0.800				8.52E-02	0.01180
<b>Ilm<sub>ss</sub></b>							
6F72x2.4*	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.628	0.764	285	275	1.99E-01	0.01100
6F57x18	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.906	0.949	40	30	5.08E-02	0.00840
6F57x34	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.965	0.979	-	-	1.01E-02	0.01155
6F50x3.4	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.839	197	153	4.97E-03	0.01550
6F50x4.4	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.867	140	80	4.49E-01	0.01570
6F47x7	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.914	65	40	2.43E-04	0.01940
6F47x8	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.920	45	25	5.00E-05	0.01650
F42(g)6	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		0.946	40	30	8.02E-03	0.00410
6F42x34a	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		1.003	50	50	7.45E-03	0.01580
6F42x85	Ilm <sub>ss</sub> +Pbs <sub>ss</sub>		1.066	55	55	4.55E-03	0.01580

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{Ilm} = 2Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

\* Probe, die bei einer Frequenz von 1000 Hz gemessen wurde.

## **A8 Hysteresemessungen an der VFTB**

A8.1 1100 °C Synthesen

A8.2 1300 °C Synthesen

Tabelle A8.1: Hystereseparameter von Titanomagnetit-führenden Proben. Die Messungen wurden mit der VFTB vor und nach  $M_s(T)$ -Messungen durchgeführt. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1100 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{Usp}^a$	$X_{lim}^b$	amount of Tmt (Vol%) <sup>c</sup>	before $M_s(T)$			after $M_s(T)$		
					$M_{rs}$ (emu/mg)	$M_s$ (emu/mg)	$H_c$ (Oe)	$M_{rs}$ (emu/mg)	$M_s$ (emu/mg)	$H_c$ (Oe)
F76(c)3	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.416	0.659	52	2.2	26.0	33.0	5.7	35.6	110.0
3F76Qe	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.607	0.835	85	2.0	26.5	17.0	2.9	28.3	31.0
F63(f)3	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.698	0.905	36	1.0	7.7	21.5	2.3	10.6	88.5
3F92x30	Tmt+Wus	0.431		38	0.9	29.7	25.8	6.5	40.7	175.1

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{lim} = 2Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>c</sup> Durchschnitt des Volumenanteils von Titanomagnetit bestimmt aus drei bis sechs Bildanalysen.

Tabelle A8.2: Hystereseparameter von Titanomagnetit-führenden Proben. Die Messungen wurden mit der VFTB vor und nach  $M_s(T)$ -Messungen durchgeführt. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1300 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	phases	$X_{Usp}^a$	$X_{lim}^b$	amount of Tmt (Vol%) <sup>c</sup>	before $M_s(T)$			after $M_s(T)$		
					$M_{rs}$ (emu/mg)	$M_s$ (emu/mg)	$H_c$ (Oe)	$M_{rs}$ (emu/mg)	$M_s$ (emu/mg)	$H_c$ (Oe)
6F92x0	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.084	0.304	61	1.2	41.2	19.0	3.7	42.8	63.5
6F92x0.15b	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.169	0.438	89	1.2	64.8	15.0	24.4	69.0	65.0
6F80x0.5a	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.327	0.574	59	1.6	29.2	23.0	4.6	34.1	100.0
6F76x0.75b	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.429	0.648	61	1.4	25.4	28.5	3.2	29.3	91.5
6F72x1.5	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	1.1	17.2	30.0	4.6	22.1	187.5
6F72x1.5_302	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	1.3	19.5	35.0			
6F72x1.5_309	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	1.3	18.8	35.0			
6F72x1.5_318	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	1.2	18.3	30.0			
6F72x1.5_328	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	1.0	17.3	25.0			
6F72x1.5_338	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.9	16.6	22.1			
6F72x1.5_367	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.7	14.1	20.0			
6F72x1.5_481	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.5	6.9	15.0			
6F72x1.5_491	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.4	8.0	15.0			
6F72x1.5_502	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.3	3.7	15.0			
6F72x1.5_512	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.5	5.5	15.0			
6F72x1.5_523	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.3	2.2	20.0			
6F72x1.5_533	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.2	1.0	17.0			
6F72x1.5_543	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.2	0.5	21.0			
6F72x1.5_558	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.1	0.4	21.0			
6F72x1.5_584	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.551	0.724	53	0.1	0.1	20.0			
6F72x2.4	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.628	0.764	80	0.7	15.4	15.0	4.6	18.2	180.0
6F76x3.4	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.682	0.806	96	0.3	16.5	4.0	5.5	27.9	210.0
6F72x4.4	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	75	0.3	7.9	10.0	4.0	14.2	157.5
6F72x4.4_573	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	75	0.2	7.8	5.5	0.4	9.7	10.0
6F72x4.4_773	Tmt+llm <sub>ss</sub>	0.733	0.824	75	0.4	7.5	7.0	0.6	11.0	12.0
6F100x2.4	Tmt	0.000		100	0.3	79.7	4.8	0.5	77.4	7.5
6F97x11	Tmt+Wus	0.167		39	2.7	29.9	63.5	7.0	38.6	157.5
6F92x14	Tmt+Wus	0.291		76	11.2	81.2	32.0	4.2	58.1	90.0
6F92x18	Tmt+Wus	0.401		46	5.1	34.2	150.0	12.5	50.5	230.0
6I90x18	Tmt+Wus	0.403		66	2.3	36.3	62.5	6.6	49.9	157.5
6F80x34	Tmt+Wus	0.633		81	0.7	19.4	16.0	6.0	28.2	150.0

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{lim} = 2Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>c</sup> Durchschnitt des Volumenanteils von Titanomagnetit bestimmt aus drei bis sechs Bildanalysen.

## A9 Hysteresemessungen an der MPMS

### A9.1 1100 °C Synthesen

### A9.2 1300 °C Synthesen

Tabelle A9.1: Hystereseparameter von Titanomagnetit-führenden Proben. Die Messungen wurden mit der MPMS durchgeführt. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1100 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	measurement T (K)	phases	$X_{Usp}^a$	$X_{Ilm}^b$	amount of Tmt (Vol%) <sup>c</sup>	$M_{rs}$ (A/m)	$M_s$ (A/m)	$H_c$ (Oe)
F63(f)3_10	10	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.698	0.905	36	0.080	0.240	2000
F63(f)3_55	55	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.698	0.905	36	0.023	0.200	400
F63(f)3_120	120	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.698	0.905	36	0.226	0.079	250
F63(f)3_280	280	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.698	0.905	36	0.002	0.040	0
F69(x)3_10	10	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.741	0.918	71	0.044	0.096	3500
F69(x)3_55	55	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.741	0.918	71	0.032	0.091	2200
F69(x)3_120	120	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.741	0.918	71	0.029	0.049	450
F69(x)3_280	280	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.741	0.918	71	0.000	0.037	1
F72(x)3_10	10	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.746	0.920	86	0.117	0.290	3000
F72(x)3_40	40	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.746	0.920	86	0.095	0.260	2200
F72(x)3_120	120	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.746	0.920	86	0.085	0.140	400
F72(x)3_280	280	Tmt+Ilm <sub>ss</sub>	0.746	0.920	86	0.001	0.090	2

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{Ilm} = 2Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>c</sup> Durchschnitt des Volumenanteils von Titanomagnetit bestimmt aus drei bis sechs Bildanalysen.

Tabelle A9.2: Hystereseparameter von Titanomagnetit-führenden Proben. Die Messungen wurden mit der MPMS durchgeführt. Die Tabelle enthält Proben, die bei 1300 °C im Fe-Ti-O System synthetisiert wurden.

Sample ID	measurement T (K)		amount of $Ilm_{ss}$					$H_c$ (Oe)
	phases	$X_{Usp}^a$	$X_{Ilm}^b$	(Vol%) <sup>c</sup>	$M_{rs}$ (A/m)	$M_s$ (A/m)		
6F72x2.4_05	50	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.20400	0.520	1600
6F72x2.4_15	15	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.18800	0.560	1300
6F72x2.4_25	25	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.17300	0.550	1150
6F72x2.4_35	35	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.17600	0.530	1050
6F72x2.4_45	45	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.16900	0.490	1000
6F72x2.4_55	55	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.15200	0.500	1000
6F72x2.4_65	65	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.13600	0.480	700
6F72x2.4_75	75	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.10300	0.470	500
6F72x2.4_85	85	Tmt+ $Ilm_{ss}$	0.628	0.764	20	0.10300	0.470	450
6IT60x2.4_05	5	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.43900	0.799	2610
6IT60x2.4_25	25	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.27900	0.745	1200
6IT60x2.4_35	35	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.25300	0.726	1000
6IT60x2.4_45	45	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.22500	0.706	802
6IT60x2.4_55	55	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.20100	0.711	702
6IT60x2.4_65	65	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.18000	0.656	602
6IT60x2.4_75	75	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.16300	0.644	501
6IT60x2.4_85	85	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.14700	0.617	501
6IT60x2.4_105	105	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.11900	0.553	401
6IT60x2.4_125	125	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.09420	0.493	321
6IT60x2.4_145	145	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.07150	0.444	241
6IT60x2.4_205	205	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.02860	0.289	80
6IT60x2.4_225	225	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.01630	0.233	60
6IT60x2.4_255	255	$Ilm_{ss}$		0.807	100	0.00149	0.159	20
6F54.5x7.2_05	5	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.43000	0.964	3410
6F54.5x7.2_25	25	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.05960	0.928	161
6F54.5x7.2_35	35	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.01000	0.911	25
6F54.5x7.2_45	45	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00423	0.896	12
6F54.5x7.2_55	55	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00789	0.820	15
6F54.5x7.2_65	65	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00741	0.739	20
6F54.5x7.2_75	75	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00429	0.666	15
6F54.5x7.2_85	85	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00202	0.592	12
6F54.5x7.2_105	105	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00057	0.428	10
6F54.5x7.2_125	125	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00020	0.315	7
6F54.5x7.2_145	145	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00009	0.226	7
6F54.5x7.2_300	300	$Ilm_{ss}$		0.918	100	0.00002	0.000	7
6F42x85_05	5	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00563		800
6F42x85_15	15	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00097		130
6F42x85_25	25	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00003		4
6F42x85_35	35	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00001		1
6F42x85_45	45	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00002		3
6F42x85_55	55	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00004		4
6F42x85_65	65	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00001		2
6F42x85_75	75	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00001		1
6F42x85_85	85	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00002		4
6F42x85_145	145	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00004		17
6F42x85_190	190	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00003		20
6F42x85_295	295	$Ilm_{ss}$ + $Pbs_{ss}$		1.066	87	0.00002		22

<sup>a</sup>  $X_{Usp} = 3Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>b</sup>  $X_{Ilm} = 2Ti/(Ti+Fe)$  (at%).

<sup>c</sup> Durchschnitt des Volumenanteils von Titanomagnetit bestimmt aus drei bis sechs Bildanalysen.

**Artikel, die im Zuge dieser Arbeit publiziert wurden:**

Lattard, D., **R. Engelmann**, A. Kontny & U. Sauerzapf (2006): Curie temperature of synthetic titanomagnetites in the Fe-Ti-O system: Effects of composition, crystal chemistry, and thermomagnetic methods. *J. Geophys. Res.*, *111*, B12S28, doi:10.1029/2006JB004591.

Franke, C., G.M. Pennock, M.R. Drury, **R. Engelmann**, D. Lattard, J.F.L. Garming, T. von Dobeneck & M.J. Dekkers (2007): Identification of magnetic Fe-Ti-oxides in marine sediments by electron backscatter diffraction in scanning electron microscopy. *Geophys. J. Int.*, *170*, 545-555.

Kontny, A., **R. Engelmann**, Th. Frederichs, D. Lattard & C. Vahle (in prep.): Low-temperature behaviour of submarine basalts from the HSDP-2, Hawaii, compared to synthetic titanomagnetite-hemoilmenite assemblages. *Earth Planet. Sci. Lett.*



**Tagungsbeiträge, die im Zuge dieser Arbeit veröffentlicht wurden:**

- Engelmann, R.,** U. Sauerzapf, A. Kontny, & D. Lattard (2004): Curie point variation in the system magnetite-ulvöspinel. Towards an improved calibration., *Lithos*, 73, p. 31, *10th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Frankfurt, Germany.
- Engelmann, R.,** A. Kontny, T. Frederichs, U. Sauerzapf & D. Lattard (2004): Low temperature magnetometry of synthetic titanomagnetite-ilmenohematite, Beihefte zum *European Journal of Mineralogy*, 16, p.33, *82th annual meeting of the DMG*, Karlsruhe, Germany.
- Engelmann, R.,** A. Kontny, D. Lattard & U. Sauerzapf (2004): Magnetic properties of the magnetite-ulvoespinel solid solution: Magnetic susceptibility measurements, *EOS Transactions AGU* 85 (47), Fall Meeting Supplemental, Abstract GP23A-0164, *AGU Fall meeting 2004*, San Francisco, USA.
- Engelmann, R.,** A. Kontny, T. Frederichs & D. Lattard (2005): Low temperature magnetometry of ilmenite-hematite solid solution, *10th Scientific Assembly of the IAGA*, Toulouse, France.
- Engelmann, R.,** D. Lattard & A. Kontny (2005): Irreversible Kurvenverläufe bei temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen an synthetischen Titanomagnetiten, Beihefte zum *European Journal of Mineralogy*, 17, p. 35, *83th annual meeting of the DMG*, Aachen, Germany.
- Engelmann, R.,** U. Sauerzapf, R. Wirth & D. Lattard (2005): Nano-exolutions in quenched synthetic Ti-bearing wüstite, *EOS Transactions AGU* 86 (52), Fall Meeting Supplemental, Abstract GP41A-0862, *AGU Fall meeting 2005*, San Francisco, USA.
- Engelmann, R.,** A. Kontny, D. Lattard & T. Frederichs (2006): Low temperature magnetometry of the ilmenite-hematite solid solution (LA 1164/5), *IODP and ICDP colloquium*, Greifswald, Germany.

- Lattard, D., **R. Engelmann** & A. Kontny (2005): Experimental constraints on the magnetic mineralogy of Fe-Ti oxides in basalts from the HSDP-2 borehole (LA 1164/5), *IODP and ICDP colloquium*, Potsdam, Germany.
- Lattard, D., **R. Engelmann** & A. Kontny (2005): Nonreversibility of High-temperature  $\chi$ -T curves of synthetic titanomagnetites, EOS Transactions AGU 86 (52), Fall Meeting Supplemental, Abstract GP13A-0047, *AGU Fall meeting 2005*, San Francisco, USA.
- Lattard, D., **R. Engelmann** & A. Kontny (2007): Curie temperatures of synthetic Aluminium and Magnesium bearing titanomagnetites, *IODP and ICDP colloquium*, Potsdam, Germany.
- Lattard, D., **R. Engelmann** & A. Kontny (2007): Compositional dependence of the Curie temperature in titanomagnetite – an experimental study, *Frontiers in Mineral Science*, Cambridge, UK.
- Sauerzapf, U., **R. Engelmann**, D. Lattard, P.A. van Aken, A. Kontny & A. Ullrich (2005): Is the Curie temperature of titanomagnetite dependent on its high temperature non-stoichiometry? New experimental constraints for the Fe-Ti-O system. *10th Scientific Assembly of the IAGA*, Toulouse, France.
- Sauerzapf, U., **R. Engelmann**, R. Wirth & D. Lattard (2005): Nanoscale titanomagnetite exsolutions in quenched synthetic wüstite: Insights from transmission electron microscopy (TEM). Beihefte zum European Journal of Mineralogy, 17, p. 116, *83th annual meeting of the DMG*, Aachen, Germany.
- Sauerzapf, U., **R. Engelmann**, D. Lattard, A. Kontny, P.A. van Aken & A. Ullrich (2005): High-temperature non-stoichiometry in titanomagnetites – significance for petrology and rock magnetism. EOS Transactions AGU 86 (52), Fall Meeting Supplemental, Abstract V31B-0609, *AGU Fall meeting 2005*, San Francisco, USA.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Dominique Lattard und Hochschuldozentin Dr. Agnes Kontny für die Vergabe des interessanten Themas und die Betreuung der Arbeit bedanken. Sie initiierten das Projekt und waren für mich stets Ansprech- und Diskussionspersonen während der Erstellung dieser Arbeit. Sie gaben mir wertvolle Hinweise und Denkanstöße und haben so entscheidende Verbesserungen an der Struktur der Arbeit bewirkt. In den vergangenen Jahren hatten sie immer aufbauende und motivierende Worte für mich parat.

Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter und Prof. Dr. Ronald Miletich möchte ich für die Mitarbeit in der Prüfungskommission danken.

Besonderer Dank geht auch an die Wissenschaftler, Mitarbeiter und Studenten der Arbeitsgruppe „Theoretische und Experimentelle Mineralogie“. Sie alle haben eine Atmosphäre in der Arbeitsgruppe geschaffen, die Forschung zu einer spannenden und angenehmen Tätigkeit machte. Hier möchte ich Dr. Michael Burchhard, Dr. Georg Partzsch, Dr. Fleurice Parat, Dr. Michael Hanel, Ralf Bernhardt und natürlich Dr. Ursula Sauerzapf für die hilfreiche und gute Zusammenarbeit in den Laboren des 6. Stocks, für die Behebung kleinerer Computerprobleme und die anregenden Diskussionen danken. Natürlich darf Harry Kleinschmidt nicht vergessen werden, der durch seine Flexibilität und Kreativität technische Probleme im Ofenlabor immer schnell und zuverlässig beseitigen konnte. Bianca Reinhard und Cherif Mangassy möchte ich für das gute Betriebsklima danken.

Mein Dank gebührt auch allen Mitarbeitern des Mineralogischen und des Paläontologisch-Geologischen Instituts der Universität Heidelberg die einen Beitrag zur Fertigstellung der Arbeit geleistet haben: Ilse Glass und Oleksander Varychev für die Hilfe am REM oder im XPD-Labor; Ilona Fin und Oliver Winand für die Präparation der Anschliffe für EMS und REM; Dr. Hans-Peter Meyer für die Einarbeitung und Betreuung an der EMS. Ein besonders herzlicher Dank geht an Dr. Carsten Vahle, der mich in die Handhabung der Kappabrücke einarbeitete, mir half,

falls es bei den Messungen Probleme gab und immer ein engagierter und interessierter Diskussionspartner war.

Ich möchte auch den kooperierenden Wissenschaftlern an anderen Universitäten danken, deren Beitrag ebenfalls Einzug in diese Arbeit gefunden hat: Dr. Christine Franke und Dr. Thomas Frederichs für die Bereitstellung, Einarbeitung und Betreuung an der MPMS, sowie der Durchführung einiger Messungen; Dr. Jürgen Matzka, Dr. David Krasa und Prof. Dr. Nikolai Petersen für die Nutzung und Betreuung an der VFTB sowie die schnelle Problembehebung, falls dies nötig war und die wertvollen Hinweise zur Auswertung der magnetischen Messungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts LA1164/5.

Ich möchte an dieser Stelle auch Personen danken, die mich in den Jahren dieser Arbeit im privaten Leben unterstützt und mich oft auf andere Gedanken gebracht haben. So zum Beispiel die ehemaligen Kommilitonen und Bekannten aus meiner Studienstadt Jena, die mich mit ihren amüsanten und interessanten Geschichten zum Schmunzeln oder Nachdenken brachten; die Volleyballer des TSV Handschuhsheim, mit denen ich viele emotionale Ereignisse erlebt habe.

Ein ganz lieber Dank geht an Valentina, sie hat das Jahr 2007 für mich zum Beginn einer „neuen Zeitrechnung“ gemacht und mich mit viel Liebe, Geduld und motivierenden Worten bei der Arbeit unterstützt. Ich freue mich auf die Zeit mit ihr, wenn diese Arbeit nicht mehr unser ständiger Begleiter ist.

Schließlich möchte ich an dieser Stelle noch meiner ganzen Familie danken, besonders aber meinen Eltern. Sie haben mich auf meinen Ausbildungsweg, der seit der Grundschule mittlerweile schon über 20 Jahre umfasst, immer unterstützt, gefördert und motiviert. Haben mit ihrem Engagement und ihrer unnachahmlichen Geduld mir immer wieder gezeigt, wie schön es sein kann, im Leben etwas Neues dazu zu lernen. Auch in „harten“ Zeiten haben sie an mich geglaubt und nie daran gezweifelt, dass ich meine Ziele erreiche. Ohne ihre Unterstützung wäre ich nicht da, wo ich jetzt bin. Danke!

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den